

Kationenfehlordnung und Sauerstoffdiffusion in
 $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$

von

Adelheid Jessen

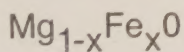
Erlangen, 1981

1981 № 366



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Kationenfehlordnung und Sauerstoffdiffusion in



Dem Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt
von

Adelheid Jessen

Erlangen, 1981



Als Dissertation genehmigt vom
Fachbereich Ingenieurwissenschaften
der Universität Erlangen-Nürnberg

Tag der Einreichung: 18.2.1981

Tag der Promotion: 10.7.1981

Dekan:	Professor Dr.H.Niemann
Berichterstatter:	Priv.Doiz.Dr.F.C.Sockel
	Professor Dr.H.Koesche

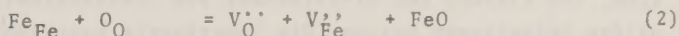
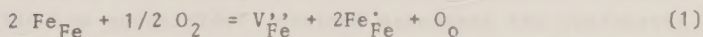
Inhaltsverzeichnis

1.	<u>Einleitung</u>	1
2.	<u>Literaturübersicht zu Kationenfehlordnung, Sauerstoffdiffusion und Hochtemperaturkriechen in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$</u>	1
2.1	Fehlordnung	4
2.2	Sauerstoffdiffusion	12
2.3	Hochtemperaturverformung	15
3.	<u>Experimenteller Teil</u>	
3.1	Angewendete Methoden zur Untersuchung der Kationenfehlordnung	21
3.1.1	Thermogravimetrische Messung	21
3.1.2	Messung der Elektrischen Leitfähigkeit	24
3.2	Messung der Sauerstoffdiffusion mit SIMS	25
3.3	Probenpräparation	27
3.3.1	Herstellung der Polykristalle	28
3.3.2	Herstellung der Einkristalle	30
3.4	Bestimmung der Fe-Konzentration in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ - Einkristallen	
3.4.1	EDAX	31
3.4.2	SIMS	32
4.	<u>Auswertung der experimentellen Ergebnisse</u>	
4.1	Kationenfehlordnung	
4.1.1	Thermogravimetrische Messung	38
4.1.2	Messung der elektrischen Leitfähigkeit	46
4.2	Sauerstoffdiffusion	51
5.	<u>Diskussion der Ergebnisse</u>	56
5.1	Kationenfehlordnung in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$	56
5.2	Sauerstoffdiffusion	63
5.3	Zusammenhang zwischen Kationenfehlordnung und Sauerstoffdiffusion	65
5.4	Zusammenhang von Sauerstoffdiffusion und Kriechverhalten in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ -Einkristallen	68
6.	<u>Zusammenfassung</u>	70
7.	<u>Literaturverzeichnis</u>	72
8.	<u>Tabelle der verwendeten Symbole und Abkürzungen</u>	

1. Einleitung

Die Eignung eines Materials für den technischen Einsatz wird neben anderen Eigenschaften wie Korrosionsbeständigkeit insbesondere durch sein Verformungsverhalten bestimmt. Auf diesem Gebiet wurden daher zahlreiche Untersuchungen durchgeführt, die sowohl Kenngrößen für den Einsatz liefern als auch das Verständnis für die im Material ablaufenden Vorgänge fördern sollten. Wenngleich zunächst bevorzugt Metalle behandelt wurden, so hat die wachsende Bedeutung von keramischen Materialien (z.B. auf dem Energiesektor) die Untersuchungen auf diesen Werkstoffbereich ausgedehnt. Da die Verwendung der keramischen Werkstoffe häufig bei hohen Temperaturen stattfindet, wird der Hochtemperaturplastizität großes Interesse gewidmet. Hier tritt auch das Phänomen der Mischkristallerweichung von Ionenkristallen auf, das Anlaß zur vorliegenden Arbeit gab und im folgenden erläutert wird.

Hochtemperaturverformung gehört zu den diffusionsgesteuerten Vorgängen und wird damit wesentlich von der in einer Substanz vorliegenden Fehlordnung bestimmt. Übergangsmetalloxide zeichnen sich durch die Nichtstöchiometrie infolge Wertigkeitswechsel der Kationen aus. Neben dieser Majoritätsfehlordnung liegt stets eine innere Fehlordnung in Form von Schottky- oder Frenkel-Defekten vor. Für $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ läßt sich die Fehlordnung vereinfacht durch Reaktion (1) und (2) beschreiben. /1/



V_{Fe}'' 2-fach negativ geladene Kationenleerstelle
 $V_{\text{O}}^\bullet$ " positiv " Anionenleerstelle
 Fe' Defektelektron

Der in Wüstit vorliegende Kationenunterschuß δ wird durch die Bildung von Kationenleerstellen und Defektelektronen kompensiert (1), als inneres Gleichgewicht

werden auf Grund der kubisch dichtesten Packung der Anionen Schottky-Defekte erwartet (2). Gleichung (2) koppelt Kationen- und Anionenfehlordnung in der Weise, daß eine Erhöhung der Kationenleerstellenkonzentration zu einer Reduzierung der Anionenleerstellenkonzentration führt (3).

$$(V_{O}^{\bullet\bullet}) \propto (V_{Fe}^{\bullet\bullet})^{-1} \quad (3)$$

Nachdem die Hochtemperaturplastizität gleichzeitige Diffusion von Kationen und Anionen verlangt, wird die Verformungsrate $\dot{\epsilon}$ bei Konstanthaltung aller anderen Parameter durch die Diffusion der langsamsten Teilchensorte, in Oxiden meist das Anion, bestimmt. Häufig entspricht daher die Aktivierungsenergie des Kriechens Q_c der Aktivierungsenergie für die Diffusion dieser Ionensorte.

Da sich der Selbstdiffusionskoeffizient des Sauerstoffs aus dem Produkt von Leerstellenkonzentration $N_{V..}$ und Leerstellendiffusionskoeffizient $D_{V..}$ zusammensetzt, sollte nach (3) eine Erhöhung der Eisenleerstellenkonzentration zu einem Sinken von $D(O)$ und damit auch von $\dot{\epsilon}$ führen. Die Experimente zeigen jedoch ein zu den Erwartungen konträres Verhalten, ein Ansteigen von $\dot{\epsilon}$ mit wachsender Nichtstöchiometrie. /2/ Diese Mischkristallerweichung konnte neben $Fe_{1-\delta}O$ an einigen anderen Oxiden beobachtet werden. /3/

Die Interpretation der Ergebnisse wird häufig durch unvollständige Daten zur Diffusion und Fehlordnung erschwert. Deshalb soll in dieser Arbeit durch weitere Untersuchung der genannten Gebiete, Fehlordnung und Diffusion, zur Klärung des HT-Kriechens von Übergangsmetalloxiden beigetragen werden. Die Experimente beschränken sich dabei auf die Nichtstöchiometrie als dominierende Fehlordnung und auf die Diffusion des Sauerstoffs als langsamere Ionensorte, die in Abhängigkeit von der Nichtstöchiometrie gemessen wird. Als Substanz für diese Untersuchungen wurde $Mg_{1-x}Fe_xO$ ausgewählt. Es zeichnet

sich durch ein weites Homogenitätsgebiet aus, verbunden mit hoher Nichtstöchiometrie durch die Anwesenheit der Fe-Ionen. In neuerer Zeit gab das Interesse für den Einsatz von (Mg,Fe)- Spinellen im MHD-Generator (MHD = Magneto hydrodynamisch) Anlaß zum Studium der thermodynamischen und elektrischen Eigenschaften des Systems. /4/ Da der Mischkristall als Feuerfestmaterial bereits seit langem Verwendung findet, liegen zum mechanischen Verhalten eine Vielzahl von Arbeiten vor. Die Kenntnis der Nichtstöchiometrie als Majoritätsfehlordnung im Kationengitter und der Diffusion der Anionen ermöglicht damit nicht nur die Beschreibung des Zusammenhangs zwischen diesen beiden Erscheinungen, sondern auch die Korrelation der Ergebnisse mit Daten zum Hochtemperaturverformungsverhalten.

2. Literaturübersicht zu Kationenfehlordnung, Sauerstoffdiffusion und Hochtemperaturkriechen in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$

2.1 Fehlordnung:

Beschreibt man das Fehlordnungsverhalten des Mischkristalls $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$, so muß unterschieden werden zwischen thermischer Fehlordnung und Fremdfehlordnung. Da man das Mischoxid als mit Fe-Ionen dotiertes MgO verstehen kann, ist es angebracht, zunächst die Fehlordnung der reinen Substanzen MgO und FeO näher zu betrachten.

MgO besitzt NaCl-Struktur. Die kubisch dichteste Packung der Ionen läßt als innere Fehlordnung ein Schottky-Gleichgewicht, also simultane Bildung von $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ und $\text{V}_\text{Mg}^{\bullet\bullet}$, erwarten. Da die Einführung von Schottky-Defekten in MgO nach Modellrechnungen eine extrem hohe Energie von 7.4 - 7.9 eV erfordert, können andere innere Gleichgewichte nicht ausgeschlossen werden. /5/ So zeigten TEM-Studien an MgO-Einkristallen neben mit Ausscheidungen dekorierten Leerstellenkolonien auch die Gegenwart interstitieller Cluster. /6/ Andererseits liegt die Bildungsenergie für Frenkel-Defekte mit 12,1 eV zu hoch, um diese Defekte in höheren Konzentrationen auftreten zu lassen. /5/ Neben der thermischen Fehlordnung weist MgO sowohl Kationen- als auch Anionenunterschuß auf. Als amphoteres leitendes Oxid besitzt es im elektrischen Leitfähigkeitsverhalten Gebiete vorherrschender n- oder p-Leitung. /7/ Im ersten Fall dominieren zweifach positiv geladene Sauerstoffleerstellen $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ als Ionendefekte, im 2. Fall überwiegen einfach negative Mg-Leerstellen.

Die nichtstöchiometrischen Defektkonzentrationen in MgO sind jedoch infolge der hohen Ionisierungsenergie der Mg^{2+} -Ionen (Tabelle 1, /8/) gering im Vergleich zu $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$, wo die hohe Nichtstöchiometrie durch den Übergangsmetallcharakter des Eisens verursacht wird.

Tabelle 1:

Element	Ionisierungsstufe	Ionisierungsenergie /eV
Mg	I	7.644
	II	15.031
	III	80.14
Fe	I	7.87
	II	16.18
	III	30.643

$\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ besitzt stets einen Kationenunterschuß δ , der mit der Bildung von Eisenionenleerstellen V_{Fe}'' und Defektelektronen $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ verbunden ist. Dabei kann die Abweichung von der Stöchiometrie δ Werte bis etwa 0.18 erreichen. /14/ Mit steigender Konzentration der Defekte, die bei der Reaktion mit Sauerstoff aus der umgebenden Gasatmosphäre nach (2) entstehen, wächst auch die Tendenz zur Komplexbildung. Röntgen- und Neutronenbeugung sowie Mössbauerexperimente zeigten, daß in diesen Komplexstrukturen neben den bereits genannten Defekten dreiwertige Eisenionen Fe_i^{3+} auf interstitiellen Tetraederplätzen eingebaut sind. /9/, /10/, /11/, /12/ Die Bildung dieser Zwischengitterionen verursacht zusätzliche Kationenleerstellen, die keinen Beitrag zur Nichtstöchiometrie leisten (Frenkel-Fehlordnung). Die tetraedrischen Eisenionen binden die oktaedrischen Leerstellen und wechselwirken mit weiteren Defekten. /13/ Auf diese Weise entstehen Roth-Komplex und Koch-Cohen-Cluster, die sich in Größe und Defektanordnung unterscheiden. Neben diesen Strukturen sind andere Defektassoziationen vorstellbar. Eine umfassende Darstellung möglicher Komplexreaktionen wird in /14/ gegeben.

Um Aussagen zur Stabilität der Komplexe zu gewinnen, wurden von Catlow et al. Modellrechnungen zur Bestimmung von Bindungsenergien durchgeführt. /15/ Diese Energiebetrachtung bildet die Grundlage für die Aufstellung eines Defektcluster-Schemas, das als einfach-

ste Defektassoziation den 4:1-Cluster vorsieht. Der Komplex besteht aus einem dreiwertigen interstitiellen Fe_i^{3+} und vier Kationenleerstellen und besitzt mit (-1.98 eV) pro Leerstelle die größte Bindungsenergie, wie aus Tabelle 2 hervorgeht. Steigt die Fehlstellenkonzentration an, so bildet sich als stabilste Struktur zunächst der 6:2-Cluster, anschließend der spinellartige 16:5-Cluster.

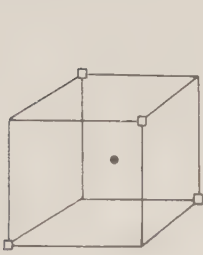
Tabelle 2:

Bindungsenergien verschiedener Komplexe in $\text{Fe}_{1-\delta}^{0.15/}$

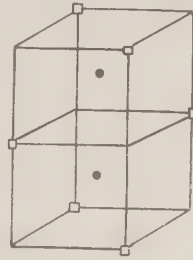
Cluster	Bindungsenergie pro Leerstelle (eV)
$\text{Fe}^{\cdot}\text{V}^{\cdot\cdot}\text{Fe}^{\cdot}$	-0.90
$2 \text{V}^{\cdot\cdot} + 4 \text{Fe}^{\cdot}$	-0.12
$3 \text{V}^{\cdot\cdot} + \text{Fe}_i^{3+}$	-1.35
$4 \text{V}^{\cdot\cdot} + \text{Fe}_i^{3+}$	-1.98
Koch-Cohen-Cluster	-2.10
Spinellartiger Cluster	-2.38
6:2 - Cluster	-2.42
8:3 - Cluster	-2.52
10:4 - Cluster	-1.90

Abb. 1

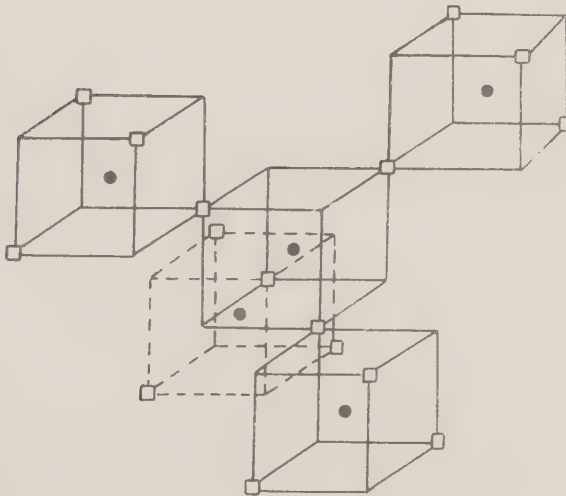
Räumliche Darstellung des 4:1-Cluster und des 6:2-Cluster sowie des spinellartigen Cluster. /15/



4:1-Cluster



6:2-Cluster



Spinellartiger Cluster

□ Kationenleerstelle V_{Fe}''

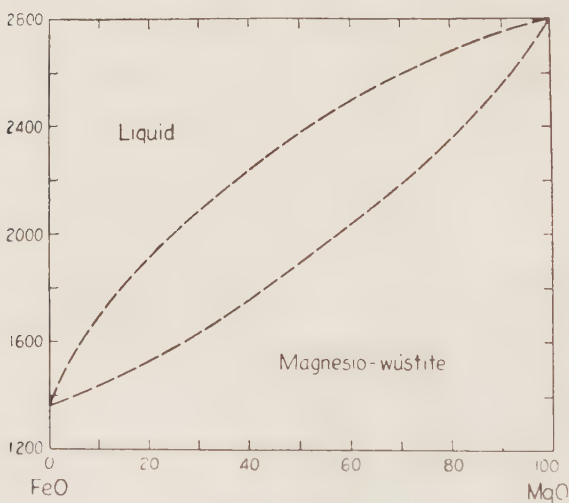
● Fe_i^{3+} im Zwischenpitter

Unterstützt wird dieser Vorschlag durch eine erneute Interpretation der experimentellen Daten zur Komplexstruktur in $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$, die auch bei Zugrundelegung dieses Defektschemas weitgehend verstanden werden können./15/

Die Grundsubstanzen MgO und FeO bilden nun zusammen eine vollständige Mischkristallreihe $\text{Mg}_x\text{Fe}_{1-x}\text{O}$. (s. Abb. 2)

Abb. 2

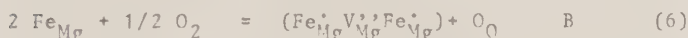
Phasendiagramm $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ nach /16/



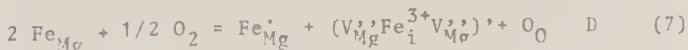
Ebenfalls in der NaCl-Struktur kristallisierend darf in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ein im Vergleich zum Kationenpitter ungestörtes Anionenpitter vorausgesetzt werden. Die Fehlordnung des Kationenpitters wird dabei im wesentlichen durch die Nichtstöchiometrie des auf Mg-Plätzen eingebauten Fe verursacht. Ähnlich wie in $\text{Fe}_{1-\delta}\text{O}$ entstehen bei der Reaktion mit gasförmigem O_2 Kationenstellen und

Defektelektronen. Obwohl die Gegenwart des MgO zu einer Verdünnung der Defekte führt, findet, wie die Untersuchungen von Brynstad und Flood bereits ergaben, eine Assoziation zwischen den Defekten des Kationenpitters statt. /17/ Dabei wird ein Komplex, der aus einer Leerstelle und zwei Defektelektronen besteht, vorgeschlagen. Bei dem gebildeten Komplex kann angenommen werden, daß es sich um eine symmetrische, gestreckte Defektanordnung ($\text{Fe}^{\bullet}\text{V}^{\bullet}\text{Fe}^{\bullet}$) handelt, da sich auf Grund von Energiebetrachtungen andere Anordnungen als ungünstiger erwiesen. /18/

Weiter ausgebaut wurde diese Modellvorstellung von Vallet in /19, 20/, wo zur Interpretation der Experimente vier Fehlordnungsmodelle A - D herangezogen wurden.



Modell C berücksichtigt Wechselwirkungen zwischen den neutralen Komplexen durch die Gesetze der statistischen Thermodynamik, Modell D wendet den Vorschlag von Roth /9/, der die Bildung von Fe^{3+} auf Zwischengitterplätzen in FeO vorsieht, auf den $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ Mischkristall an.



Bei den Messungen handelte es sich um chemische Analysen an abgeschreckten $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ -Proben, wobei potentiometrische und coulometrische Verfahren angewendet wurden. Sie umfaßten einen weiten Konzentrationsbereich von 5 - 82 mol % Fe und Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-17} bar und 1 bar, die Temperaturen lagen bei 900 - 1500°C.

Die Modellvergleiche zeigten, daß je nach Konzentrationsbereich ein anderes Fehlordnungsmodell dominiert. Bei Mg-Anteilen über 80 mol % Mg werden die Ergebnisse

durch Reaktion B beschrieben, dagegen müssen bei Fe-Anteilen größer als 20 mol % Fe Wechselwirkungen der Assoziate untereinander gemäß Modell C berücksichtigt werden. Eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment ist dabei nur für eine von Temperatur und Konzentration abhängige Reaktionskonstante möglich. Zudem muß beachtet werden, daß die Anpassung nur für den unteren p_{O_2} -Bereich bis etwa 10^{-2} bar gelang.

Dieses Modell der Bildung neutraler Komplexe findet jedoch in einer im Laufe dieser Arbeit veröffentlichten Untersuchung zur elektrischen Leitfähigkeit und Kationendiffusion als Funktion des p_{O_2} im Gebiet hoher FeO-Konzentrationen von 75 und 50 mol% keine Bestätigung. /21/ Das Defektverhalten soll nahezu ideal sein, als dominierende Punktdefekte treten doppelt und einfach ionisierte sowie neutrale Kationenleerstellen auf. Unterstützt wird dieser Vorschlag, der die Existenz von ungebundenen Kationenleerstellen vorsieht, durch Messungen der Kationendiffusion in MgO. /18, 22/ So zeigt die Cr^{3+} -Diffusion in $MgO-Cr_2O_3$ eine lineare Zunahme mit dem Gesamt-Chromgehalt. Diese Abhängigkeit wird bei einer Wanderung über $(Cr^{3+} \nabla Cr^{3+})$ nicht erwartet, vielmehr weist sie auf einen Leerstellenmechanismus hin. Die Diffusion von Fe^{2+} und Fe^{3+} verläuft bei gleicher Dotierungshöhe wesentlich rascher als die des Cr^{3+} , was durch die Gegenwart des Fe^{2+} erklärt wird, das die Umladung zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} ermöglicht. Auf diese Weise wird der Dissoziationsgrad in $(Mg,Fe)O$ gegenüber $(Mg,Cr)O$ erhöht und die Diffusion über Leerstellen beschleunigt. /18, 22/

Die Ähnlichkeit in Struktur und Fehlordnungsverhalten von $(Mg,Fe)O$ und $Fe_{1-\delta}O$ veranlaßte zu Energiebetrachtungen wie sie Catlow bereits für $Fe_{1-\delta}O$ durchgeführt hatte. /15/ Kingery berechnete in einer neueren Arbeit /51/ die Bindungsenergien von verschiedenen Dimeren und Trimeren, die aus Fremdkationen und Kationenleer-

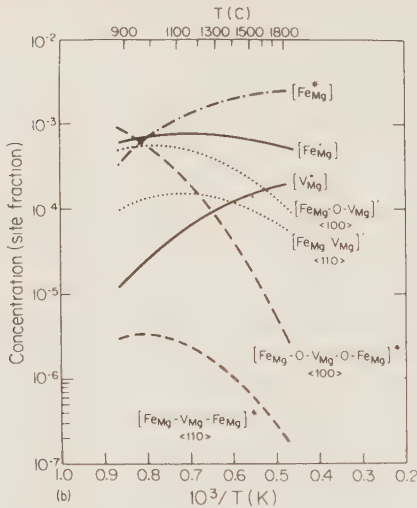
stellen bestehen, sowie von Komplexassoziaten, welche neben Leerstellen auch interstitielle Eisenionen enthalten. Dabei zeichnete sich ein Defektclusterschema ab, das die Bildung von (4:1)-, (6:2)- und (16:5)-Cluster als besonders stabile Konfigurationen vorsieht. Die hohen Bindungsenergien dieser Cluster lassen vermuten, daß die Komplexassoziate nur bei tiefen Temperaturen wirksam werden, bei hohen Temperaturen aber in Dimere und Trimere zerfallen. Auf Grund ihrer hohen Bildungsenergie werden dabei freie Eisenionen im Zwischenstadium nicht in Betracht gezogen.

Im Anschluß an die theoretischen Betrachtungen wurden Untersuchungen von Reduktions-Oxidationsgleichgewichten mit optischer Absorptionsspektroskopie und Neutronenaktivierungsanalyse durchgeführt. Für den Konzentrationsbereich zwischen 300 und 8500 ppm Fe und Temperaturen über 1300°C weisen die Ergebnisse auf das Vorliegen eines Spektrums aus dissoziierten Defekten, Dimeren und Trimeren hin. Der Temperaturverlauf der einzelnen Defektkonzentrationen ist in Abb. 3 dargestellt. /52/

Wenngleich die zitierten Arbeiten kein einheitliches Bild zur Nichtstöchiometrie von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ geben, so zeigen sie doch, daß eine Beschreibung des Fehlordnungsverhaltens über ein einfaches Modell aus dissoziierten Defekten nicht möglich ist. Vielmehr lassen sie auch für Mischkristalle mit höherem Fe-Gehalt ein Modell vermuten, das die Koexistenz von dissoziierten und assoziierten Defekten vorsieht.

Abb. 3

Verlauf der einzelnen Defektkonzentrationen in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ mit 2300 ppm Fe als Funktion der Temperatur. /52/



2.2 Sauerstoffdiffusion:

Im Vergleich zu Kationenfehlordnung und Kationendiffusion liegen wenige Daten zur Diffusion des Sauerstoffs in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ vor. Das ist zum einen auf die schwierige Erfassung der Diffusion arteigener Gitterbausteine zurückzuführen, zum anderen aber auch auf die für die Praxis relevante, auf das Kationenitter beschränkte Dotierung. Zusätzlich erfordert die langsame Diffusionsgeschwindigkeit des Sauerstoffs spezielle Analyseverfahren. /23/

Aus der Literatur bekannte ältere Messungen an MgO benutzten als Untersuchungsmethode Isotopenaustausch mit anschließender massenspektrometrischen Analyse des Isotopenrauses /24/, /25/. Für die Sauerstoffdiffusion des Isotons ^{18}O wurden je nach Temperaturbereich verschiedene Diffusionskoeffizienten und Aktivierungsenergien ermittelt. (Tab. 3)

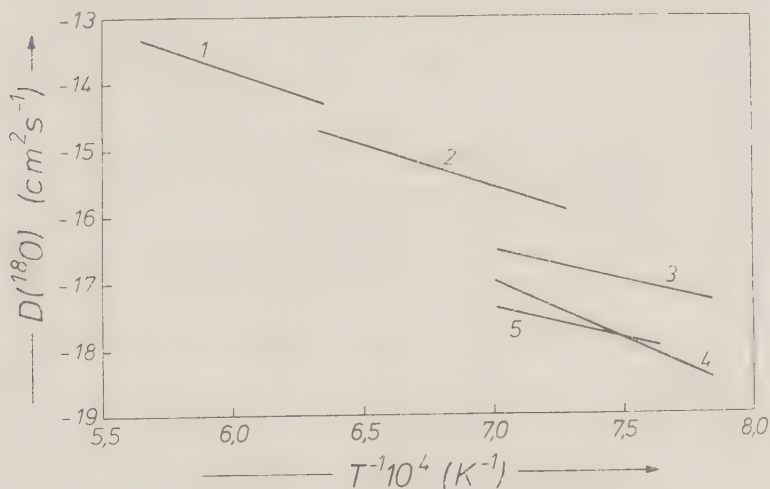
Tabelle 3

$D(^{18}\text{O})$	$= 2,5 \cdot 10^{-6} \cdot \exp(-2,7/kT)$	$1300 \leq T \leq 1750^\circ\text{C}$ /24/
$D(^{18}\text{O})$	$= 4,3 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-3,56/kT)$	$975 \leq T \leq 1150^\circ\text{C}$ /25/
$D(^{18}\text{O})_{\text{Li-dotiert}}$	$= 1,4 \cdot 10^{-11} \cdot \exp(-1,85/kT)$	$1000 \leq T \leq 1150^\circ\text{C}$ /25/
$D(^{18}\text{O})_{\text{Cr-dotiert}}$	$= 4,5 \cdot 10^{-12} \cdot \exp(-1,47/kT)$	$1040 \leq T \leq 1150^\circ\text{C}$ /25/
$D(\text{Mg})$	$= 5,4 \cdot 10^{-1} \cdot \exp(-3,2/kT)$	$1132 \leq T \leq 1400^\circ\text{C}$ /26/
$D(\text{Mg})$	$= 1,6 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1,9/kT)$	$1400 \leq T \leq 1742^\circ\text{C}$ /26/
$D(\text{Fe})$	$= 8,83 \cdot 10^{-5} \cdot \exp(-1,92/kT)$	$1050 \leq T \leq 1720^\circ\text{C}$ /32/

Eine umfassende Darstellung der veröffentlichten Daten zur Diffusion in MgO enthält die Arbeit von Wuensch /50/, eine Zusammenstellung von Diffusionsdaten in Oxiden wird in /49/ gegeben.

Abb. 4

Sauerstoffdiffusionskoeffizient $D(^{18}\text{O})$ als Funktion der Temperatur in MgO /24/, /25/



1	$D(^{18}\text{O})$ in MgO; /24/	3	$D(^{18}\text{O})$ in (Mg,Cr)O; /25/
2	" " " /27/	5	" " (Mg,Li)O; /25/
4	" " " /25/		

Bemerkenswert ist hier der Einfluß der Dotierung auf $D(^{18}\text{O})$. Der Einbau von dreiwertigen Kationen Cr^{3+} führt zu einer Erhöhung, der Einbau von einwertigen Kationen Li^+ zu einem Sinken von $D(^{18}\text{O})$. /25/ Setzt man als inneres Gleichgewicht eine Schottky-Fehlordnung und für die Diffusion von Sauerstoff einen Leerstellenmechanismus voraus, so kann der Effekt nicht verstanden werden. Denn durch die Dotierung mit dreiwertigen Kationen sollte bei Vorliegen dieser thermischen Fehlordnung die Konzentration der Sauerstoffleerstellen erniedrigt werden und $D(^{18}\text{O})$ als das Produkt aus Konzentration und Diffusionskoeffizient der wandernden Defekte sinken. Entsprechend erwartet man bei Einbau von einwertigem Li^+ ein Steigen von $D(^{18}\text{O})$ auf Grund der Reduzierung der Kationenleerstellen und der damit verbundenen Erhöhung der Anionenleerstellenkonzentration. Da die experimentellen Ergebnisse ein zu diesen Erwartungen konträres Verhalten zeigen, muß die Existenz des vorgeschlagenen Leerstellenmechanismus in Frage gestellt und ein Zwischengittermechanismus zur Erklärung der Ergebnisse herangezogen werden. Die dargestellten Ergebnisse wurden an Einkristallen gewonnen. Für die Praxis ist aber gerade die Untersuchung der Diffusion an polykristallinem Material interessant. Zudem wurden zahlreiche Arbeiten zur HT-Verformung an Polykristallen durchgeführt. Deshalb werden im folgenden kurz einige Ergebnisse zur Diffusion in polykristallinem $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ erläutert.

In /27/ konnte gezeigt werden, daß für die Temperaturabhängigkeit des ^{18}O -Diffusionskoeffizienten gilt:

$$D(^{18}\text{O}) = 4,5 \cdot 10^{-7} \cdot \exp(-2,67/kT) \quad 1000^\circ\text{C} \leq T \leq 1438^\circ\text{C}$$

Der Einfluß der Dotierung auf die Diffusion in MgO -Bikristallen wurde in /29/ untersucht. Fe-Zusatz beschleunigt ähnlich wie Cr^{3+} im Einkristall /25/ die Diffusion des Sauerstoffs. Die Zugabe von 7000 ppm Fe erhöht die Sauerstoffkorngrenzendiffusion bei 1700°C um den Faktor 5 gegenüber einer Probe mit 1000 ppm Gesamtver-

unreinigung. Für die Volumendiffusion wurden dabei die Daten von Kingery /24/ zugrunde gelegt.

Zusammenfassend läßt sich sagen, daß die bisher vorliegenden Ergebnisse aus der Literatur eine beschleunigte Anionendiffusion in MgO durch die Dotierung mit dreiwertigen Kationen erwarten lassen.

2.3 Hochtemperatur-Verformung

In der Einleitung wurde bereits über die bei der Verformung von Ionenkristallen beobachtete Mischkristallerweichung berichtet. Dieser Effekt zeigt sich in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ z.B. deutlich in der Temperaturabhängigkeit der kritischen Schubspannung, die zwischen 1000 und 1800 K, stark abnimmt. In diesen Bereich fällt auch der Übergang vom Zweiphasengebiet zum einphasigen Magnesiowürst-Mischkristall /64/. Da die meisten Untersuchungen zum Verformungsverhalten von Oxiden an Polykristallen durchgeführt wurden, muß der Einfluß der Korngrenzen auf diffusionsgesteuerte Kriechvorgänge berücksichtigt werden. Die verschiedenen Transportmöglichkeiten werden im folgenden an MgO und $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ erläutert.

Findet der Kriechprozeß vorwiegend über Gitterdiffusion statt, so wird die Kriechrate $\dot{\epsilon}$ durch die Nabarro-Herring-Gleichung (8) ausgedrückt, dominiert der Stofftransport entlang von Korngrenzen, so kann die Coble-Gleichung angewendet werden (9).

$$\dot{\epsilon} = a \cdot \Omega \cdot D^1 \cdot G / kT \cdot (L_k^2) \quad (8)$$

$$\dot{\epsilon} = a' \cdot \delta \cdot \Omega \cdot G \cdot D^b / kT \cdot (L_k^3) \quad (9)$$

a = Mittelwert über alle Diffusionswege

a' = "

Ω = Atomvolumen

δ = Breite der Korngrenze

D^1 = Volumendiffusionskoeffizient

D^b = Korngrenzendiffusionskoeffizient

L_k = Korngröße

Für den Übergangsbereich, in dem sowohl Korngrenzen- als auch Volumendiffusion die Kriechrate beeinflussen, wurden weitere Beziehungen aufgestellt, die beide Formen des Materietransportes berücksichtigen.

$$\dot{\epsilon} = \frac{44 \cdot \Omega \cdot \sigma}{\pi \cdot kT \cdot (L_K)^2} \left(D_{Mg}^1 / (1 + L_K \cdot D_{Mg}^1 / \pi \cdot \delta \cdot D_O) \right) \quad (10)$$

$$\dot{\epsilon} = \frac{44 \cdot \Omega \cdot \sigma}{kT \cdot (L_K)^3} \left((L_K / \pi) D_{Mg}^1 + \delta \cdot D_{Mg}^h \right) \quad (11)$$

δ = Korngrenzenbreite

Ω = Molvolumen MgO

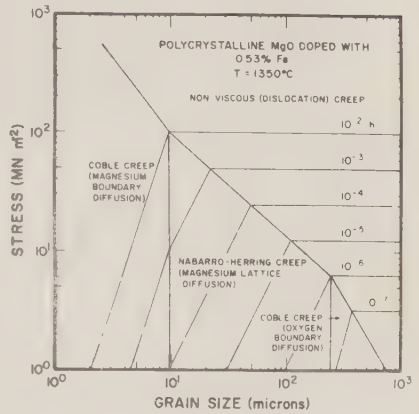
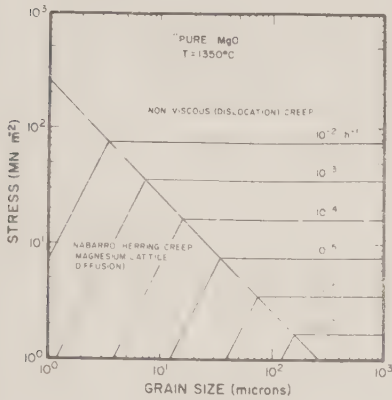
Gleichung (10) gilt für das Gebiet, in dem Mg-Gitterdiffusion und Sauerstoffkorngrenzendiffusion die Kriechrate bestimmen, Beziehung (11) dagegen für den Bereich vergleichbarer Mg-Gitter- und Mg-Korngrenzendiffusion.

Auf der Grundlage der Gleichungen (8)-(11) wurden für MgO und (Mg,Fe)O Kriechkarten entwickelt, die den Zusammenhang zwischen Spannung und Korngröße bei konstanter Temperatur und verschiedenen Kriechgeschwindigkeiten zeigen. Im reinen Oxid ergibt sich damit in den angegebenen Bereichen neben dem nicht diffusionsgesteuerten Kriechen nur Nabarro-Herring-Kriechen (Abb. 5). Der Zusatz von Fe führt zur Einschränkung dieses Bereichs, zusätzlich tritt Mg- und O-Korngrenzendiffusion auf (Abb. 5). Das mit sinkender Korngröße zunehmende Auftreten des Coble-Kriechens wird auch durch weitere Arbeiten /33, 34/ bestätigt.

Bei der zitierten Untersuchung des Eiseneinflusses fand keine Unterscheidung zwischen zweiwertigen und dreiwertigen Fe-Ionen statt. Da sich aber gerade die Konzentration der dreiwertigen Fe-Ionen auf die Kationenfehlordnung und damit auf die Diffusion auswirkt, interessieren im Rahmen dieser Arbeit insbesondere die Ergebnisse zur Abhängigkeit zwischen Kriechrate und Fe^{3+} -Gehalt. Die Konzentration dieser Ionensorte wird nach Reaktion (5) durch die Aktivi-

Abb. 5:

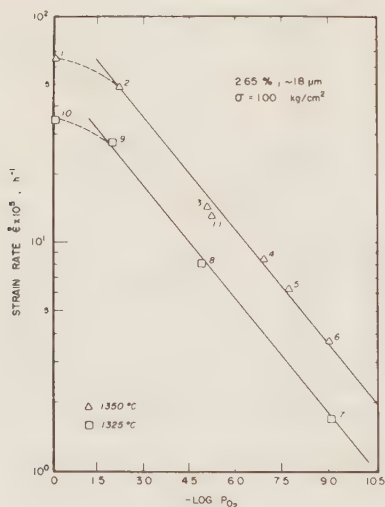
Kriechkarten für polykristallines undotiertes MgO und mit 0.53 Kationen-% dotiertes $(Mg,Fe)O$



tät des Sauerstoffs geregelt. Eine Messung von $\dot{\epsilon}$ als Funktion von p_{O_2} ist daher sinnvoll, um Aussagen zum Effekt des Fe^{3+} auf den Kriechmechanismus zu erhalten. Untersuchungen dieser Art wurden für eine Gesamteisenkonzentration von 0.053 - 5.3 Kationen % Fe und Temperaturen zwischen 1250° und $1450^\circ C$ durchgeführt. /31/ Wie Abb. 6 zeigt, hängen $\dot{\epsilon}$ und p_{O_2} im Bereich $p_{O_2} < 10^{-2}$ atm über $\dot{\epsilon} \propto (p_{O_2})^{1/6}$ zusammen, während für $p_{O_2} > 10^{-2}$ atm nur eine schwache Abhängigkeit von $\dot{\epsilon}$ und p_{O_2} besteht. Der Exponent $1/6$ weist auf die Gitterdiffusion von Mg als dominierenden Wanderungsprozeß hin.

Abb. 6:

Kriechrate $\dot{\epsilon}$ als Funktion von p_{O_2} für Fe-Konzentrationen von 2,65 % . /31/



Vergleicht man die Diffusionskoeffizienten für Mg und O in MgO-Einkristallen, so steht dieses Ergebnis zunächst im Widerspruch zu der Voraussetzung, daß stets die Wandernungsgeschwindigkeit der langsamsten Teilchensorte die Kriechrate bestimmt (s. Tabelle 3).

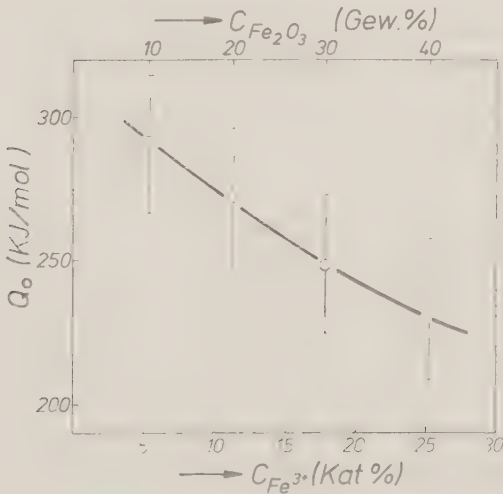
Nimmt man jedoch an, daß die Diffusion des Sauerstoffs im wesentlichen über Korngrenzen erfolgt, so kann die Kationen diffusion vergleichsweise langsam und damit geschwindigkeitsbestimmend werden. Der Wechsel zwischen starker und schwacher p_{O_2} -Abhängigkeit findet statt, wenn die Mg-Gitterdiffusion infolge der mit dem p_{O_2} zunehmenden Kationenleerstellenkonzentration die Geschwindigkeit der O-Diffusion in Korngrenzen übertrifft. Je höher das Dotierungsniveau ist, umso stärker wird $\dot{\epsilon}$ durch die Korngröße bestimmt.

Während diese gerade erläuterte Arbeit einen Zusammenhang zwischen Fehlordnung und Kriechen unter Berücksichtigung des polykristallinen Probencharakters aufzeigt, wurde in einer Untersuchung von Knoch /35/ das Verhalten von Polykristallen und Einkristallen im diffusionsgesteuerten Kriechbereich beschrieben. Der Einfluß des Fe^{3+} auf die Verformung wurde nicht als Funktion des p_{O_2} , sondern in Abhängigkeit von der Dotierungskonzentration gemessen.

Dabei zeigte sich in Einkristall und Polykristall eine vergleichbare Mischkristallerweichung. Für die Aktivierungsenergie des Kriechens findet man mit zunehmendem Fe^{3+} -Gehalt abnehmende Werte. /35/

Abb. 7:

Aktivierungsenergie des Kriechens Q_0 als Funktion der Eisenkonzentration $C_{\text{Fe}^{3+}}$. /35/



Diese Aktivierungsenergien wurden an Polykristallen bestimmt und entsprechen etwa dem Wert für extrinsische Sauerstoffdiffusion. Da es sich jedoch um eine durch Kornverformung getragene Plastizität handelt, kann Korngrenzendiffusion nicht als geschwindigkeitsbestimmender Schritt betrachtet werden. Vielmehr sind die Werte für Q_0 mit Aktivierungsenergien für Volumendiffusion zu korrelieren. /35/

Setzt man Sauerstoff als das den Kriechmechanismus bestimmende Ion voraus, so bedeutet die Abnahme der Aktivierungsenergie des Kriechens mit steigendem Fe-Gehalt eine zunehmende Erleichterung der Sauerstoffdiffusion durch die Gegenwart von Fe in Übereinstimmung mit den Diffusionsdaten von /25/, die in 2.2 erläutert wurden. Damit kann auch hier ein Leerstellenmechanismus das Verhalten nicht erklären. Als alternativer Transportmechanismus muß die Zwischengitterdiffusion in Erwägung gezogen werden. Die experimentell ermittelte Abhängigkeit zwischen der Aktivierungsenergie des Kriechens und der Fe_2O_3 -Konzentration läßt sich dann auf eine erleichterte Defektbildung im Zwischengitter, hervorgerufen durch Gitterverzerrungen bei Einbau von Fe^{3+} und Defektbildung, zurückführen.

Faßt man die hier zitierten Ergebnisse zusammen, so ergibt sich folgendes Bild:

Die Untersuchungen zur Nichtstöchiometrie haben zu einer qualitativen Klärung des Fehlordnungsverhaltens von $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ geführt. Die bei der Reaktion mit Sauerstoff gebildeten Kationenleerstellen und Defektelektronen wechselwirken untereinander zu Defektassoziaten. Dabei lassen die Ergebnisse das gleichzeitige Vorliegen von dissoziierten und assoziierten Defekten vermuten. Eine quantitative Beschreibung mußte bislang auf Teilgebiete des Homogenitätsbereiches beschränkt bleiben.

Die Diffusion der Anionen ist abhängig von der Mischkristallzusammensetzung, jedoch kann die Art der Kopplung nicht über ein Schottky-Gleichgewicht erklärt werden.

Die Daten zum diffusionsgesteuerten Kriechen sind wegen des in vielen Fällen verwendeten polykristallinen Materials oft nur schwer mit den Diffusionsdaten zu korrelieren. Die Ergebnisse an Einkristallen liegen ebenso wie das Diffusionsverhalten die Annahme eines Sauerstofftransports über Zwischengitterplätze nahe.

3. Experimenteller Teil

3.1. Angewendete Methoden zur Untersuchung der Kationenfehlordnung

3.1.1. Thermogravimetrische Messung

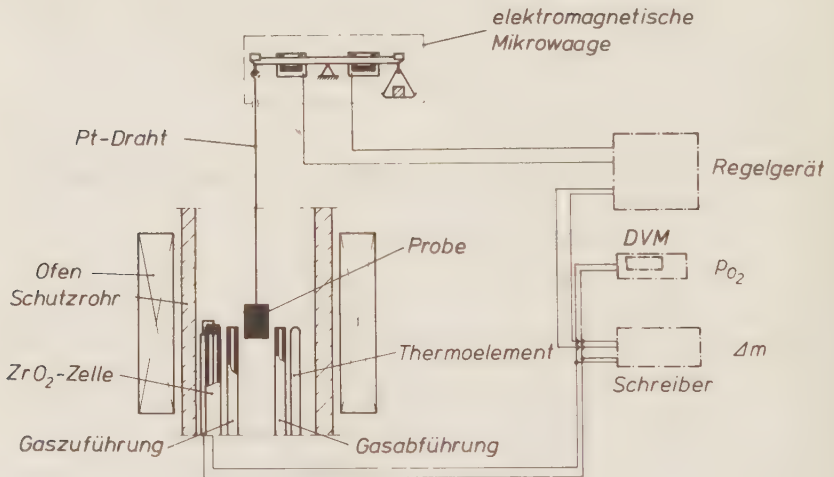
Die Untersuchung der Kationenfehlordnung beschränkt sich auf die Nichtstöchiometrie, die als Majoritätsfehlordnung im Kationenteilgitter herrscht. Diese Art der Fehlordnung hängt nicht nur von Druck und Temperatur ab, sondern auch in spezifischer Weise von einer Komponentenaktivität. Eine Messung der Abweichung von der Stöchiometrie als Funktion der Komponentenaktivität kann über Art und Ausmaß der Fehlordnung Aufschluß geben. Da nichtstöchiometrische Reaktionen in binären Systemen stets mit Gewichtsänderungen verbunden sind, können sie mit gravimetrischen Methoden verfolgt werden.

Nach Gleichung (5) wird die Stöchiometrie in $(Mg,Fe)O$ durch Ein- oder Ausbau von Sauerstoff geändert. Aus diesem Grund bestimmt man bei der hier angewendeten thermogravimetrischen Untersuchung bei Konstanthaltung von Gesamtdruck und Temperatur die Gewichtsänderungen $\Delta m = (m_1 - m_x)$, die durch Wechsel des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} der umgebenden Gasatmosphäre $\Delta n_{O_2} = (n_{O_2})_1 - (n_{O_2})_x$, verursacht werden. Abb. 8 zeigt die verwendete Apparatur. Zur Gewichtsmessung wurde eine Sartorius-Waage (Modell 4104) eingesetzt. Die p_{O_2} -Einstellung erfolgte über CO/CO_2 - bzw. O_2/CO_2 -Gemische, die n_{O_2} -Messung über die EMK einer $ZrO_2(CaO)$ -Zelle. Zur Umrechnung der EMK in Sauerstoffpartialdrucke p_{O_2} wurde folgende Beziehung verwendet:

$$\ln p_{O_2} = 4 F \cdot E / RT + \ln (n_{O_2})_{Luft}$$

Abb. 8:

Versuchsanordnung zur Durchführung von thermogravimetrischen Messungen



Der Vorzug dieser Versuchsanordnung liegt in der simultanen Bestimmung von Gewichtsänderung Δm und Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} bei hoher Temperatur. Fehler durch das Abschrecken der Proben auf Raumtemperatur werden auf diese Weise vermieden, dagegen müssen verschiedene andere Störfaktoren, die die Messung beeinflussen, berücksichtigt werden.

Bei der Gewichtsmessung sind dies insbesondere Konvektionen, die zu ständigen Gewichtsschwankungen von ± 0.05 mg führen, sowie Auftriebseffekte, die jedoch weitgehend kompensiert werden durch Spülen von Probenraum und Waagenraum mit derselben Gasmischung. Die Meßgenauigkeit liegt infolge dieser Effekte bei ± 0.10 mg.

Zur exakten p_{O_2} -Bestimmung ist neben einer $ZrO_2(CaO)$ -Zelle mit gut kontaktierten Pt-Elektroden und einem hoch-

ohmigen Voltmeter zur EMK-Messung eine genaue Temperatur-Messung erforderlich. Temperaturschwankungen von $\pm 5^\circ$ führen zu p_{O_2} -Änderungen von 1,5 - 16 % je nach p_{O_2} -Bereich.

Da die p_{O_2} -Messung dicht an der Probe erfolgt, wirkt sich die p_{O_2} -Thermodiffusion der CO/CO₂-Gemische nicht auf die p_{O_2} -Messung, möglicherweise aber auf die Gewichtsmessung aus. Die sich zersetzenden Gase werden bevorzugt an kühleren Stellen im Ofenraum, den Gefäßwänden und der Probenaufhängung abgeschieden und können so eine zusätzliche Gewichtszunahme hervorrufen.

Neben diesen durch die Versuchsanordnung bedingten Fehlerquellen treten von der Probe selbst herrührende Schwierigkeiten auf. Hierzu gehören Abdampfeffekte, die sich im Temperaturbereich von 1603 - 1743 K an (Mg,Fe)O bereits deutlich zeigen. Da sie bei konstantem p_{O_2} zu einer über die Zeit t gleichbleibenden Gewichtsänderung führen, können sie von dem durch die Nichtstöchiometrie verursachten Gewichtseffekt getrennt werden. Abb. 9

Abb. 9

Thermogravimetrische Meßkurve der Gewichtsänderung Δm gegen die Zeit t bei konstanter Temperatur und schrittweise geänderten p_{O_2} .



Neben der erwünschten Reaktion mit O_2 aus der Gasphase kann eine Adsorption von Gasmolekülen an den Probenflächen auftreten. Derartige Vorgänge lassen sich nicht auf einfache Weise eliminieren.

Unter Berücksichtigung dieser möglichen Meßfehler führt eine Abschätzung zu einem Fehler in der Bestimmung der Gewichtsänderung Δm , der in Bezug auf die mittlere Gewichtsänderung jeder Messung zwischen 3 und 10 % liegt.

3.1.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit in Oxiden setzt sich aus der Ionenleitfähigkeit σ_{ion} und den Teilleitfähigkeiten von Elektronen σ_e , und Defektelektronen σ_h zusammen.

$$\sigma = \sigma_{ion} + \sigma_e + \sigma_h \quad (12)$$

Da die Konzentration dieser Ladungsträger in nichtstöchiometrischen Oxiden von dem p_{O_2} der umgebenden Gasatmosphäre abhängt, können aus einer Messung von σ als Funktion von p_{O_2} Informationen über Fehlordnung und Leitungsmechanismus gewonnen werden.

Die Messung von σ in Abhängigkeit von p_{O_2} bei konstanter Temperatur erfolgte mit einer Zweipunktmethode. Als Meßbrücke für σ wurde eine Wechselstrombrücke (Frequenz 1592 Hz, Wayne-Kerr) eingesetzt, der p_{O_2} wurde über CO/CO_2 bzw. O_2/CO_2 -Gemische eingestellt und mit einer $ZrO_2(CaO)$ -Zelle gemessen. Für die Kontaktierung der Proben wurden Pt-Drähte verwendet.

Die angewendete Zweipunktmethode wirft das Problem der nicht aus der Messung eliminierten Oberflächswiderstände auf. Zusätzlich entstehen Meßfehler durch Vorgänge an den Proben selbst, insbesondere Abdampfprozesse oder Diffusion von Fe in die Pt-Kontakte. Die Messungen an Polykristallen wurden durch Untersuchungen an Einkristallen ergänzt, um den Einfluß der Korngrenzen auf die elektrische Leitfähigkeit erfassen zu können. Der Konzentrationsbereich lag bei 10 und 15 mol % FeO im Polykristall

und 7 ± 1 mol % FeO im Einkristall. Der p_{O_2} wurde zwischen 10^{-12} bar und 0.21 bar variiert, die Untersuchungstemperaturen lagen im Bereich von 1603 bis 1773 K.

3.2 Messung der Sauerstoffdiffusion mit SIMS

Die Diffusion von arteigenen Gitterbausteinen in einer Substanz muß über Isotope gemessen werden, die während einer Austauschreaktion unter definierten Bedingungen in den Festkörper eindringen. Da die Diffusion des Sauerstoffs in (Mg,Fe)O über das Isotop ^{18}O bestimmt wird, findet vor der Messung eine Glühung der Kristalle in ^{18}O -angereicherter Atmosphäre statt (Anreicherung 50 %). Zu diesem Zweck stand eine Anlaßapparatur zur Verfügung, in der die Proben im Temperaturbereich von 1473 - 1723 K einem Druck von 156 Torr = 0.21 bar ausgesetzt waren. Der Anlaßvorgang selbst wurde in folgender Weise durchgeführt:

Nach dem Einbau der Kristalle und der Prüfung der Apparatur auf Vakuumdichtigkeit wurden die Proben auf Versuchstemperatur gebracht. Um Fehler durch Inhomogenitäten der Proben zu vermeiden, erfolgte vor der ^{18}O -Behandlung eine Glühung der Kristalle an Luft. (Glühdauer 24 h, $p_{O_2} = 0.21$ bar) Anschließend wurden die Proben der ^{18}O -Atmosphäre ausgesetzt und im Fall des MgO nach Beendigung des Versuchs langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Im Gegensatz dazu mußte bei (Mg,Fe)O berücksichtigt werden, daß bei Aufheizen und Abkühlen ein Zweiphasengebiet (Mg-Wüstit und Mg-Ferrit) durchfahren wird. Um die Bildung einer zweiten Phase zu verhindern, findet der Aufheizvorgang im Vakuum statt. Bei Abkühlung des Ofens werden die (Mg,Fe)O-Kristalle mit einer Schleuse abgeschreckt. Zusätzlich ist zu beachten, daß sich die Nichtstöchiometrie der Proben mit dem p_{O_2} verändert. Um die Konstanz der Fehlordnung während der ^{18}O -Behandlung zu gewährleisten, muß der Anlaßglühung stets eine Glühung unter dem der ^{18}O -Behandlung entsprechenden p_{O_2}

vorausgehen.

Die Dauer der ^{18}O -Glühung wurde nach (13) mit den in Tabelle 3 angegebenen Diffusionskoeffizienten $D(^{18}\text{O})$ für akzeptable Glühzeiten von $t = 10^5 \text{ s}$ abgeschätzt.

$$x^2 / [4 \pi D] = t \quad (13)$$

Unter diesen Bedingungen sollen die mittleren Eindringtiefen bei $x = 8 \cdot 10^2 \text{ nm}$ liegen. Als geeignete Methode zur Messung dieser Konzentrationsprofile bot sich die Sekundärionenmassenspektrometrie an, da sie langsame Abtragsraten der Substanz von 0.03 bis 0.3 nm s^{-1} ermöglicht. /23/

Bei der Methode werden mit einem Argonionenstrahl Oberflächenschichten abgetragen und die entstandenen Sekundärionen in einem Quadrupolmassenspektrometer analysiert. Der Strom der Sekundärionen $I^\pm$ hängt ab vom Primärstrom j_p , der Konzentration c_M der Masse M und der Sekundärionenausbeute $S_M^\pm$.

$$I^\pm(M) = j_p \cdot c_M \cdot S_M^\pm \quad (14)$$

Primärstrom j_p und Sekundärionenstrom $I(M)$ sind bekannt, die Sekundärionenausbeute dagegen hängt von mehreren Faktoren ab und ist meßtechnisch schwer zugänglich. /36/ Die quantitative SIMS-Analyse erfordert daher im allgemeinen erhebliche Korrekturverfahren, die auf Modellen basieren.

Da die Selbstdiffusionskoeffizienten von Teilchen über Isotope bestimmt werden, für die auf Grund ihrer gleichen chemischen Eigenschaften gleiche Sekundärionenausbeuten angenommen werden, ist die Ermittlung der Konzentration von ^{18}O , $N(^{18}\text{O})$, wesentlich erleichtert. Für den Molenbruch des Sauerstoffisotops ^{18}O gilt:

$$\begin{aligned} N(^{18}\text{O}) &= c(^{18}\text{O}) / (c(^{18}\text{O}) + c(^{16}\text{O})) \\ &= I(^{18}\text{O}) / (I(^{18}\text{O}) + I(^{16}\text{O})) \end{aligned} \quad (15)$$

$N(^{18}O)$ ergibt sich direkt aus den gemessenen Sekundärionenströmen. Die Konzentrationsbestimmung erfolgt hier zunächst als Funktion der Zeit. Um dem gemessenen Konzentrationsverlauf eine Eindringtiefe x zuordnen zu können, muß nach der SIMS-Messung die vom Beschuß mit Argonionen herrührende Ätzgrube ausgemessen werden. Zu diesem Zweck stand ein Tiefenmeßgerät (Firma: Perthen) zur Verfügung mit einer Auflösung von $0.01 \mu m$. Die Unebenheiten der Proben wurden durch induktives Abtasten der Oberfläche erfaßt. Fehler, die bei dieser Art der Profilanalyse auftreten können, werden ausführlich in /36/ beschrieben. Hier werden nur die für diese Arbeit wichtigsten Punkte angeführt.

Die Anlaßbehandlung in ^{18}O läßt Ungenauigkeiten in der Temperaturbestimmung zu. Von der Probe selbst stammen Fehler, die durch Inhomogenitäten der Fe-Verteilung in der Probe, Abdampfprozesse und Oberflächenkrümmungen der Probe entstehen. Als wichtigste quantitativ gut zu erfassende Fehlerquelle bei der Analyse muß jedoch die Ausmessung der Ätzgruben betrachtet werden.

3.3 Probenpräparation

Die Untersuchungen erforderten die Herstellung von ein- und polykristallinem $Mg_{1-x}Fe_xO$. Die thermogravimetrischen Messungen fanden an Polykristallen verschiedener Fe-Konzentration statt, die elektrische Leitfähigkeit wurde sowohl an Polykristallen wie an Einkristallen gemessen, für die Bestimmung des Sauerstoffdiffusionskoeffizienten von ^{18}O mit SIMS wurden Einkristalle verwendet. Korngrenzeneffekte können alle drei der zu untersuchenden Eigenschaften beeinflussen. Entscheidend für die beschränkte Verwendung von einkristallinem Material waren zum einen die teure und schwierige Herstellung der Einkristalle, zum anderen die Annahme, daß die thermogravimetrischen Messungen durch den polykristallinen Charakter der Proben nicht wesentlich beeinflusst werden.

Die Nichtstöchiometrie im Volumen sollte die an den Korngrenzen mögliche veränderte Fehlordnung weit übertreffen. Auf die Einstellung des Gleichgewichtszustandes wirkt sich die Anwesenheit der Korngrenzen durch die dort erhöhte Diffusionsgeschwindigkeit beschleunigend aus.

3.3.1 Herstellung der Polykristalle

Als Ausgangssubstanz für die Herstellung von $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ dienten MgO - und Fe_2O_3 -Pulver der Fa. Merck.

Nach dem Einwiegen der Pulverzusammensetzungen mit den gewählten Fe^{3+} -Konzentrationen von 5 bis 60 mol % wurden die Substanzen in Achatkugelmøhlen naß mit Propanol durchmischt. Anschließend erfolgten in 100 K Schritten Glühungen zwischen 1273 K bis 1673 K an Luft, wobei die Proben zwischen den Glühungen erneut aufgemahlen wurden. Wie das Phasendiagramm Abb. 10 zeigt, liegt Magnesio-wüstit an Luft nur bei erhöhter Temperatur einphasig vor. Eine Abkühlung auf Raumtemperatur führt durch das Zweiphasengebiet Mg-Wüstit und Mg-Ferrit. Um den Zerfall in diese Phasen zu vermeiden, fand die Endglühung unter reduzierender Atmosphäre ($\text{CO}/\text{CO}_2 = 1/1$) statt. REM-Untersuchungen zeigten jedoch auch an diesen Proben entmischte Bereiche.

Abb. 10

Phasendiagramm $\text{MgO-Fe}_2\text{O}_3$ nach /60/

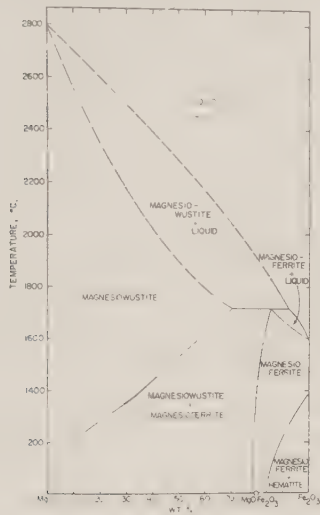


Tabelle 4

Mittlere Korngrößen und Dichten ρ der hergestellten polykristallinen $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Mischungen.

C_{FeO} (mol %)	ρ (g/cm^3)	Korngröße (mm)	Standardabw.
5	3.40	$2,7 \cdot 10^{-2}$	0.013
10	3.63	$7,0 \cdot 10^{-2}$	0.039
15	3.66	$8,7 \cdot 10^{-2}$	0.056
22	3.45	$7,4 \cdot 10^{-2}$	0.049
40	3.74	$4,0 \cdot 10^{-2}$	0.021
60	4.53	$4,8 \cdot 10^{-2}$	0.028

3.3.2 Herstellung der Einkristalle

Dotierte Einkristalle können sowohl aus der Schmelze oder über die Dampfphase gezogen als auch durch Festkörperreaktionen erzeugt werden. Der hohe Schmelzpunkt des MgO läßt hier nur die Anwendung des 3. Verfahrens zu.

/39/

Dabei wird der MgO-Einkristall zwischen Tabletten aus polykristallinem (Mg,Fe)O eingebettet und im Phasengebiet des Mg-Wüstits bei einer Temperatur von 1723 K und einem CO/CO₂-Verhältnis von 1/1 geglüht. Die verwendeten MgO-Einkristalle wurden in der Qualität 3N und 4N von der Fa. Spicer (England) bezogen, die Polykristalle wurden nach dem in 4.1 beschriebenen Verfahren aus Pulvermischungen hergestellt.

Die erforderlichen Glühzeiten zur Erzeugung einer homogenen Fe-Verteilung richteten sich bei gegebener Einsatztemperatur nach der Probendicke. Formel (13) erlaubt die Berechnung der Zeit t für mittlere Eindringtiefen x , die in diesem Fall der halben Probendicke entspricht. Für $x = 1,5 \text{ mm}$ und einem Wert von $1,4 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /22/ für den Eisendiffusionskoeffizienten $D(\text{Fe})$ in MgO ergibt sich eine Glühzeit von rund 4 Wochen. Es muß beachtet werden, daß der Diffusionskoeffizient $D(\text{Fe})$ für einen p_{O_2} von 0.21 bar bestimmt wurde. Nachdem diese Glühung unter einer CO/CO₂-Atmosphäre stattfand, erhält man nach der berechneten Glühzeit wegen der durch den geringen Anteil an Fe³⁺ verzögerten Fe-Diffusion kein ausgeglichenes Fe-Konzentrationsprofil.

Da diese Proben mit SIMS analysiert werden um $D(^{18}\text{O})$ zu bestimmen, müssen sie wegen der geringen Abtragsrate und den kleinen Sauerstoffdiffusionskoeffizienten nur über Bereiche von wenigen Mikrometern konstante Fe-Konzentrationen aufweisen. Deshalb konnte auf die Homogenität der Fe-Verteilung über die ganze Probendicke verzichtet werden. Durch eine punktweise Messung des Fe-Profiles mit EDAX wurde die relative Verteilung der Fe-Konzentration

ermittelt. Zur Bestimmung des absoluten Fe-Gehaltes wurden zwei Verfahren angewendet, quantitative EDAX-Analyse und quantitative SIMS-Analyse.

3.4 Bestimmung der Fe-Konzentration in (Mg,Fe)O-Einkristallen

3.4.1 EDAX (Energy Dispersive Analysis of X-Ray)

Bei diesem Verfahren werden durch den auf die Probe treffenden Elektronenstrahl Atome zur Aussendung charakteristischer Röntgenstrahlung angeregt. Die hier angewendete Energie-dispersive Methode nutzt die Energie-Messung der Röntgenquanten zur qualitativen und quantitativen Element-Analyse.

Als Grundlage für die quantitative Elektronenstrahl-Mikroanalyse gilt Gleichung (16)./45/

$$c_A = (I'/I) \cdot Z \cdot A \cdot F \quad (16)$$

c_A	Elementkonzentration
I'	Registrierte Linienintensität der Probe
I	" " des Standards
Z	Korrekturfaktor Ordnungszahl
A	" Absorption
F	" Fluoreszenz

Zur Bestimmung des Fe-Gehalts in den hergestellten (Mg,Fe)O-Einkristallen mit EDAX konnte ein Programm benutzt werden, das eine ZAF-Korrektur für Interelement-Effekte durchführt nach der von Yakowitz, Myklebust und Heinrich erarbeiteten Methode (FRAME). /43/ Als Reinstandards wurden MgO-Einkristalle (Qual. 3N) sowie Reineisen verwendet.

Neben der Fe-Konzentrationsbestimmung in den Einkristallen wurde polykristallines (Mg,Fe)O bekannter Zusammensetzung nach der beschriebenen Methode analysiert, um auf diese Weise die Anwendbarkeit des Verfahrens zur Fe-Konzentrationsbestimmung in (Mg,Fe)O-Einkristallen zu prüfen. Da die polykristallinen Proben Inhomogenitäten aufweisen, die

bei der Korrektur unberücksichtigt bleiben, können die durch die Energie-dispersive Analyse berechneten Werte eine größere Streuung besitzen.

Wie Tabelle 5 zeigt, liegen die gemessenen Werte für die Fe-Konzentration unter den aus der Einwaage bekannten Fe-Gehalten. Die in Tabelle 5b angegebenen Daten für die (Mg,Fe)O-Einkristalle wurden stets am Probenrand bestimmt.

Tabelle 5

a.) Vergleich zwischen gemessenen und bekannten Fe-Konzentrationen in polykristallinem (Mg,Fe)O

Probe	c_{FeO} (mol %) ZAF	c_{FeO} (mol %) Einwaage
1	4,75	5.50
2	8,87	9.50
3	15,24	15.75

b.) Durch die Energie-dispersive Analyse ermittelte und nach dem ZAF-Verfahren korrigierte Fe-Konzentrationen in den (Mg-Fe)O-Einkristallen.

Probe	c_{Fe} (Gew. %)	c_{Mg} (Gew. %)	c_{FeO} (mol %)
Mg 20,3a	13.32	46.91	10.8
Mg 20,3b	13.43	42.52	11.9
Mg 20,3c	13.93	37.20	13.8
Mg 20,4b	4.39	51.34	3.5
Mg 20,4c	9.43	51.20	7.3

3.4.2 SIMS (Sekundärionenmassenspektrometrie)

Als vergleichende Methode zu EDAX bot sich die Sekundärionenmassenspektrometrie an. Da die Ermittlung der ^{18}O -Diffusionskoeffizienten ebenfalls mit SIMS erfolgt, liegt der Vorteil des Verfahrens in der Möglichkeit, vor und nach jeder Tiefenprofilmessung ($I(^{18}\text{O})$) gegen die Ein-

dringtiefe x) die Fe-Konzentration zu bestimmen. Wie schon in Abschnitt 3.2 erwähnt, wird eine quantitative SIMS-Analyse auf Grund der unbekannten Sekundärionenausbeute erschwert. Es liegt jedoch eine Anzahl von Modellen zur Konzentrationsbestimmung aus den gemessenen Sekundärionenströmen vor. Ein Überblick über die existierenden Modelle wird in /36, 44/ gegeben. Bislang konnte eine einheitliche Theorie zur quantitativen SIMS-Analyse nicht entwickelt werden.

Als brauchbares Modell hat sich das von Andersen und Hinthorne vorgeschlagene LTE-Modell (LTE = local thermodynamic equilibrium) erwiesen. /40/ Es geht davon aus, daß bei Ionenbeschuß der Zustand des Festkörpers in einer schmalen Zone auf der Target-Oberfläche dem eines Plasmas im thermodynamischen Gleichgewicht ähnlich ist. Dieses Ionisierungsgleichgewicht (17) kann durch die Saha-Eggert-Gleichung beschrieben werden (18). /41/

$$\text{Ionisierungsgleichgewicht: } A \rightleftharpoons A^+ + e \quad (17)$$

Saha-Eggert-Gleichung:

$$\frac{\eta_{A^+} \cdot \eta_e}{\eta_{A^0}} = \frac{Z_{A^+} \cdot Z_e}{Z_{A^0}} \left(\frac{(2\pi m_e \cdot kT_p)^{3/2}}{h^3} \right) \exp \left(\frac{-(E_i - \Delta E)}{kT_p} \right) \quad (18)$$

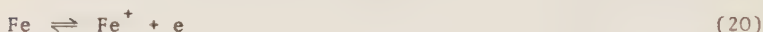
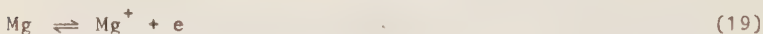
- η_{A^+} Anzahldichte des Ions A^+
 Z_{A^+} Zustandssumme des Ions A^+ /41/
 $E_{i,A}$ erstes Ionisierungspotential für Element A
 ΔE Erniedrigung des Ionisierungspotentials im Plasma
 $m_{e,h,k}$ Ruhemasse des Elektrons, Plancksches Wirkungsquantum, Boltzmann-Konstante

Die charakteristische Größe für das Gleichgewicht ist die Plasmatemperatur T. Unter der Voraussetzung, daß das Verhältnis der Sekundärionen dem Verhältnis der Ionen im Plasma entspricht, können mit Eichstandards Plasmatemperatur und Elektronendichte bestimmt werden. Bei Kenntnis

dieser Größen lassen sich aus den gemessenen Sekundärionenströmen Konzentrationen von Proben unbekannter Zusammensetzung berechnen.

Da die Sekundärionenströme von Sauerstoff im Bereich positiver Ionen gering sind, wird $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ vereinfachend als Zweistoffsystem behandelt.

Als Ionisierungspleichgewichte werden daher die Reaktionen (19) und (20) berücksichtigt.



Wendet man die Sahe-Eggert-Gleichung auf (19) und (20) an, so ergibt sich für das Verhältnis der Ionenkonzentrationen ($\eta_{\text{Mg}^+} / \eta_{\text{Fe}^+}$) Beziehung (21)

$$\eta_{\text{Mg}^+} / \eta_{\text{Fe}^+} = (Z_{\text{Mg}^{++}} \cdot Z_{\text{Fe}} / Z_{\text{Fe}^{++}} \cdot Z_{\text{Mg}^{\text{O}}}) \cdot (\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} / \eta_{\text{Fe}^{\text{O}}}) \cdot \exp [(-E_{\text{i}, \text{Mg}} + E_{\text{i}, \text{Fe}}) / kT_p] \quad (21)$$

Dabei wurde vereinfachend angenommen, daß die Erniedrigung der Ionisierungsenergien ΔE für Mg und Fe gleich groß ist. In Gleichung (21) erhält man das Verhältnis ($\eta_{\text{Mg}^+} / \eta_{\text{Fe}^+}$) aus den SIMS-Messungen als Intensitätsverhältnis ($I_{\text{Mg}^+} / I_{\text{Fe}^+}$), die Ionisierungsenergien können aus Tabellenwerken entnommen werden /8/, die Zustandssummen lassen sich berechnen /41/ oder direkt aus /63/ entnehmen.

Formt man den Ausdruck ($\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} / \eta_{\text{Fe}^{\text{O}}}$) in folgender Weise um:

$$(\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} + \eta_{\text{Mg}^+}) / \eta_{\text{max}} = N_{\text{Mg}} \quad N_{\text{Mg}} = \text{Molenbruch Mg}$$

$$\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} (1 + \eta_{\text{Mg}^+} / \eta_{\text{Mg}^{\text{O}}}) / \eta_{\text{max}} = N_{\text{Mg}}$$

$$\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} / \eta_{\text{max}} = N_{\text{Mg}}, \quad \text{wenn} \quad \eta_{\text{Mg}^+} \ll \eta_{\text{Mg}^{\text{O}}}$$

$$(\eta_{\text{Mg}^{\text{O}}} / \eta_{\text{Fe}^{\text{O}}}) = N_{\text{Mg}} / N_{\text{Fe}}$$

so kann die Plasmatemperatur T_p aus (21) mit Hilfe von Eichstandards berechnet werden. Unter $\eta_{\max}$ versteht man die maximale Teilchenkonzentration im Plasma.

Als weitere Größe für die quantitative Analyse muß die Elektronendichte η_e bekannt sein. η_e entspricht der Summe aus der Konzentration aller einwertigen Kationen.

$$\eta_e = \eta_{Mg^+} + \eta_{Fe^+}; \quad (22)$$

Bezeichnet man den rechten Teil der Gleichung (21) mit X, so gilt für die Kationenkonzentration:

$$\eta_{Mg^+} = X \cdot \eta_{Fe^+} = \eta_e \cdot X / (1+X) \quad (23)$$

$$\eta_{Fe^+} = \eta_{Mg^+} / X = \eta_e \cdot (1+X) \quad (24)$$

Die Beschreibung der Ionisationsgleichgewichte (19) und (20) durch die Saha-Eggert-Gleichung führt zu den Gleichungen (25) und (26)

$$\eta_{Mg^+} \cdot \eta_e / \eta_{Mg^0} = K_{Mg} \quad (25)$$

$$\eta_{Fe^+} \cdot \eta_e / \eta_{Fe^0} = K_{Fe} \quad (26)$$

Unter Berücksichtigung der oben genannten Ausdrücke (23) und (24) für η_{Mg^+} und η_{Fe^+} sowie der Beziehungen

$$\eta_{Mg^0} = \eta_{\max} \cdot N_{Mg} - \eta_{Mg^+}$$

$$\eta_{Fe^0} = \eta_{\max} \cdot N_{Fe} - \eta_{Fe^+}$$

erhält man zwei Gleichungen für η_e , (27) und (28).

$$\eta_e = \pm \sqrt{K_{Mg} (\eta_{\max} \cdot N_{Mg} \cdot (1+X) / X + K_{Mg}^2 / 4)} - K_{Mg} / 2 \quad (27)$$

$$\eta_e = \pm \sqrt{K_{Fe} (\eta_{\max} \cdot N_{Fe} \cdot (1+X) + K_{Fe}^2 / 4)} - K_{Fe} / 2 \quad (28)$$

Aus diesen Gleichungen können die beiden Unbekannten η_e und $\eta_{\max}$ berechnet werden.

Die Konzentration eines Elements A, N_A , in einer Probe

unbekannter Zusammensetzung läßt sich bei Kenntnis von Plasmatemperatur T_p , Elektronendichte η_e und maximaler Teilchenzahl $\eta_{\max}$ nach (29) bestimmen.

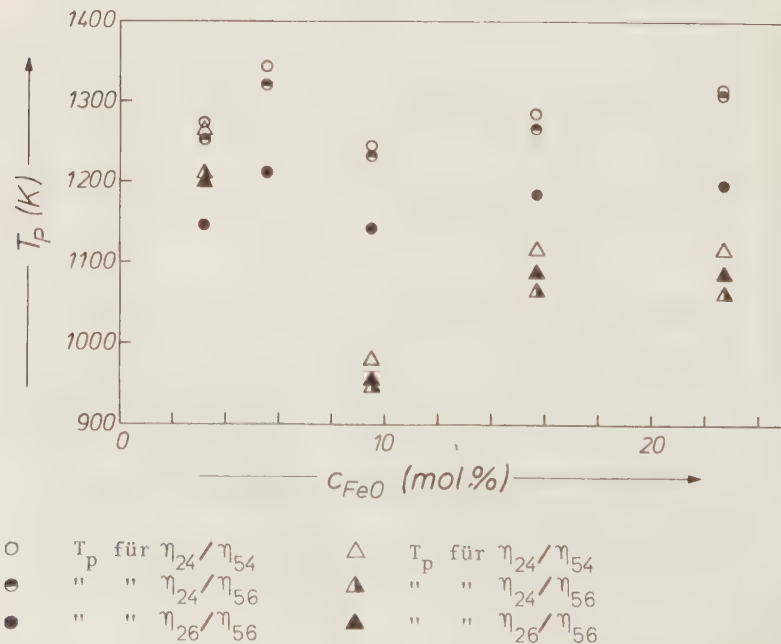
$$N_A = I_{A^+} \cdot (\Gamma_T) \cdot [(\eta_e/K_A) - 1] / \eta_{\max} \quad (29)$$

Γ_T = Transmissionskoeffizient des Massenspektrometers

Zunächst mußte die Anwendbarkeit des LTE-Modells auf das (Mg,Fe)O-System geprüft werden. Dazu wurden die Sekundärionenströme von Mg und Fe sowie ihrer Isotone an Proben mit Fe-Konzentrationen von 3 bis 60 mol % gemessen und daraus Plasmatemperatur T_p und Elektronendichte η_e berechnet. Abb. 11 zeigt T_p als Funktion der Fe-Konzentration.

Abb. 11:

Plasmatemperatur T_p als Funktion der FeO-Konzentration



Plasmatemperaturen werden im Bereich von 10000 K erwartet. Die hier ermittelten Temperaturen variieren zwischen 945 K und 2835 K. Die zweite zur Analyse erforderliche Größe, die Elektronendichte liegt zwischen $4 \cdot 10^{-13}$ und $1,5 \cdot 10^{-13} \text{ m}^{-3}$.

Insbesondere die starke Schwankungsbreite von Plasmatemperatur und Elektronendichte aber auch der kleine Wert von T_p gaben Anlaß, auf eine quantitative SIMS-Analyse in Hinblick auf das System $(Mg,Fe)O$ zu verzichten. Ein Grund für die unbefriedigenden Ergebnisse zur quantitativen SIMS-Analyse in $(Mg,Fe)O$ mag im oxidischen Charakter der Verbindung liegen. Frühere Untersuchungen, die das Modell bestätigen, fanden im Gegensatz zu dieser Arbeit meist an Metallen statt. /42/ Auch bei diesen früheren Experimenten traten große Schwankungen der Plasmatemperatur in Abhängigkeit von internen Standards auf. Sie führten zu der Annahme, daß die verwendeten Gleichungen die Vorgänge in der Festkörperoberfläche bei Ionenbeschuß zwar formal gut beschreiben, das Modell jedoch mit den tatsächlich ablaufenden Reaktionen nicht übereinstimmt. /42/

Als weitere Ursache für die starken Schwankungen von η_e kann die polykristalline Struktur der Proben betrachtet werden, da sich Porosität und Gefüge des Materials auf die Sekundärionenausbeute auswirken.

Neben diesen probenspezifischen Gründen muß man berücksichtigen, daß auch der Einsatz verschiedener Beschußgase, bei den Literaturarbeiten meist Sauerstoff, hier dagegen Argon, Einfluß auf die Anwendbarkeit des Modells haben können.

4. Auswertung der Ergebnisse

4.1 Kationenfehlordnung

4.1.1 Thermogravimetrische Messung

Aus der thermogravimetrischen Untersuchung ist die Gewichtsänderung $\Delta m = (m_1 - m_x)$ als Funktion des Sauerstoffpartialdrucks p_{O_2} bekannt. Bei konstanter Temperatur wurde von tiefen p_{O_2} kommend der p_{O_2} schrittweise erhöht und die zugehörigen Gewichtszunahmen gemessen. Diese lassen sich umrechnen in die Anzahl der angebauten Mole Sauerstoff Δn_O .

$$\Delta n_O = (\Delta m / M_O) \quad M_O = \text{Atomgewicht von Sauerstoff}$$

Da bei Einbau eines Sauerstoffions zwei dreiwertige Fe-Ionen erzeugt werden (s. Kap. 2.1, Gleichung (5)), kann aus Δn_O die Änderung im Oxidationsgrad $\Delta \alpha$ bestimmt werden.

$$\Delta \alpha = \Delta n_{Fe^{\cdot}} / (n_{Fe} + n_{Fe^{\cdot}}) \quad \begin{array}{l} n_{Fe^{\cdot}} \text{ Änderung der Fe-Konz.} \\ n_{Fe} \text{ Anzahl der Mole Fe}_{Mg} \\ n_{Fe^{\cdot}} \quad " \quad " \quad " \quad Fe_{Mg}^{\cdot} \end{array}$$

Die Gesamteisenkonzentration $(n_{Fe} + n_{Fe^{\cdot}})$ läßt sich aus der maximalen Gewichtsänderung $\Delta m_{\max}$ berechnen, die erreicht wird, wenn alle vorhandenen Fe^{2+} in Fe^{3+} umgewandelt werden nach Reaktion (30). Dabei wird vorausgesetzt, daß bei Reaktionsbeginn Fe im zweiwertigen Zustand vorliegt.



Die max. Änderung der $Fe^{\cdot}$ -Konzentration $\Delta n_{Fe^{\cdot}}$ entspricht dann der Gesamteisenkonzentration.

$$\begin{aligned} (\Delta n_{Fe^{\cdot}})_{\max} &= 2 (\Delta n_O)_{\max} \\ (\Delta n_{Fe^{\cdot}})_{\max} &= (n_{Fe})_{\text{total}} = (n_{Fe} + n_{Fe^{\cdot}}) \\ (n_{Fe} + n_{Fe^{\cdot}}) &= 2 \cdot (\Delta m_{\max} / M_O) \end{aligned}$$

In Tab. 6 sind die theoretisch nach (30) berechneten und experimentell gemessenen Werte $\Delta m_{\max}$ für die verwendeten Mischkristallzusammensetzungen aufgeführt. Die angegebenen experimentell bestimmten Werte $\Delta m_{\max}$ wurden für p_{O_2} -Änderungen von $(p_{O_2})_{\max}$ nach $(p_{O_2})_{\min}$ erreicht.

Tabelle 6

Vergleich zwischen den maximalen experimentell bestimmten Gewichtsänderungen $\Delta m_{\max}(\text{exp.})$ und den theoretisch berechneten Werten $\Delta m_{\max}(\text{th.})$ für die Reaktion (30)

c_{FeO} mol%	$\log(p_{O_2})_{\min}$ bar	$\log(p_{O_2})_{\max}$ bar	T_1	T_2	T_3	$\Delta m_{\max}(\text{exp.})$ mg	$\Delta m_{\max}(\text{th.})$ mg
5	- 9.484	-0.7354	1603			12.75	14.80
	- 9.391	-0.731		1673		12.20	"
	- 7.640	-0.724			1743	11.50	"
10	- 9.340	-0.733	1603			17.50	20.91
	- 8.883	-0.728		1673		17.35	"
	- 7.744	-0.724			1743	16.55	"
15	- 9.372	-1.340	1603			25.45	29.33
	-10.104	-1.390		1673		25.15	"
	- 9.776	-0.721			1743	27.38	32.73
22	- 8.369	-0.1018	1603			52.00	-
	- 9.439	-0.726		1673		50.30	-
	-10.790	-0.721			1743	51.75	-
40	-10.670	-1.297	1603			109.00	111.59
	- 9.8182	-0.6898		1673		52.95	60.84
	- 9.342	-0.704			1723	52.25	"
60	-10.2676	-0.703	1603			56.70	63.58
	- 9.6373	-0.7012		1673		58.00	"
	- 8.7008	-0.6968			1743	53.81	"

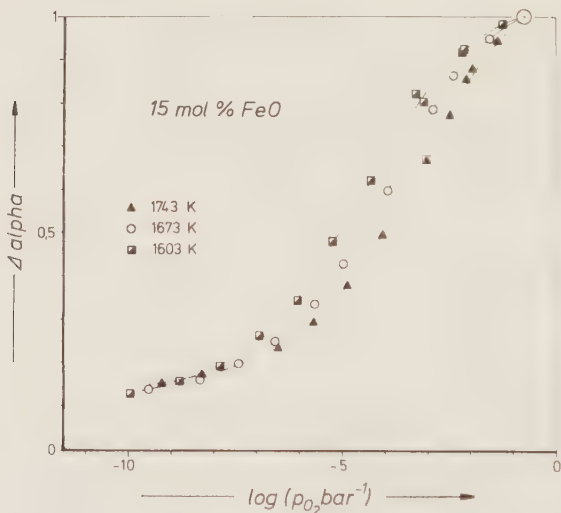
Aus den gemessenen Gewichtsänderungen Δm_x wird die Änderung im Oxidationsgrad $\Delta \alpha$ nach (31) berechnet

$$\Delta \alpha = (\Delta m_x / M_O) / (\Delta m_{\max} / M_O) = \Delta m_x / \Delta m_{\max} \quad (31)$$

Abb. 12 zeigt als Beispiel die experimentellen Kurven $\Delta\alpha$ gegen $\log p_{O_2}$ für eine FeO-Konzentration von 15 mol%. Der S-förmige Kurvenverlauf ist auch für die anderen Konzentrationen charakteristisch.

Abb. 12:

Experimenteller Verlauf $\Delta\alpha$ gegen $\log p_{O_2}$ für $c_{FeO} = 15 \text{ mol } \%$ und Temperaturen von 1603 K, 1673 K und 1743 K. Ein Teil der thermogravimetrischen Messungen entstand im Rahmen einer Diplomarbeit /65/



Als Bezugspunkt wurde in dieser Darstellung der p_{O_2} von Luft, 0.21 bar, gewählt und willkürlich gleich Eins gesetzt.

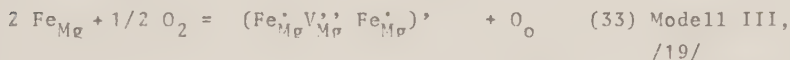
Der Verlauf der Kurven zeigt, daß von tiefen p_{O_2} kommend gleich große Änderungen in p_{O_2} zunächst zu steigenden Änderungen in $\Delta\alpha$ führen. Da mit wachsendem p_{O_2} die Fe^{3+} -Konzentration zunimmt, entspricht dies einer Erhöhung der Sauerstoffaufnahme mit steigendem Fe^{3+} -Gehalt. Nach Durchlaufen eines Wendepunktes nimmt die Änderung in $\Delta\alpha$ bei

konstanten n_{O_2} -Änderungen ab. In diesem Bereich wird die Menge des ausgebauten Sauerstoffs mit wachsender Konzentration an Fe^{3+} erniedrigt.

Um dieses Verhalten zu interpretieren, wurden verschiedene Fehlordnungsmo-
delles aufgestellt, die die Reaktion von $(Mg,Fe)O$ mit Sauerstoff beschreiben.

Auf Grund der Literaturdaten /17/, /19/, dürfen die zu berücksichtigenden Punktdefektarten auf Kationenleerstellen V_{Mg}'' und Defektelektronen $Fe_{Mg}^{\bullet}$, die nach Reaktion (5) gebildet werden, beschränkt werden. Da die Defekte Ladungen tragen, kann man in Analogie zu wässrigen Lösungen annehmen, daß bis zu einer Defektkonzentration von maximal 0.1 at % eine ideale Lösung der Defekte im Kristallgitter vorliegt. /13/

Oberhalb dieser Grenze von 0.66 mol % FeO können Wechselwirkungen zwischen den Defekten auftreten, die zur Bildung von Komplexen nach Reaktion (32) und (33) führen.



Die Anwendung des MWG auf Reaktion (5), die im folgenden als Modell I bezeichnet wird, sowie auf die Reaktionen (32) und (33) führt unter Berücksichtigung von Elektroneutralität und Massenbilanz für jedes Modell zu einer charakteristischen Beziehung zwischen Oxidationsgrad α und n_{O_2} . Für Modell I ergibt sich zunächst aus (5) Gleichung (34)

$$N_{Fe}^2 \cdot N_{V''} / N_{Fe}^2 = K_1(T) \cdot n_{O_2}^{1/2} \quad (34) \quad N_i = \text{Molenbruch der Sorte } i$$

Dabei wurden für die Komponenten-Aktivitäten Konzentrationen eingeführt.

$N_{V''}$ darf auf Grund der Elektroneutralitätsbeziehung durch $0.5 N_{Fe}$ ersetzt werden. Die Konzentration der zweiwertigen Fe-Ionen, N_{Fe} , entspricht der Differenz $(N_{Fe_{total}} - N_{Fe^{3+}})$.

$$2 N_{\text{Fe}^3}^3 / (N_{\text{Fe}_{\text{total}}} - N_{\text{Fe}^2})^2 = K_1'(T) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (35)$$

Eine Normierung der Konzentrationen auf den Gesamteisen-
gehalt $N_{\text{Fe}_{\text{total}}}$ führt zu einem Zusammenhang zwischen α
und p_{O_2} .

$$\alpha^3 / (1 - \alpha)^2 \cdot (2 + 2A + \alpha) = K_1(T) \cdot p_{\text{O}_2}^{1/2} \quad (36) \text{ Modell I, /19/}$$

$$A = n_{\text{Mg}} / n_{\text{Fe}_{\text{total}}}$$

In gleicher Weise werden die Modelle II und III behandelt.
Bei der Herleitung von α in Abhängigkeit von p_{O_2} muß je-
doch bei Modell II als Elektroneutralitätsbeziehung (37)
berücksichtigt werden.

$$N_{\text{Fe}^2} = N_{(\text{Fe}^2 \cdot \text{v}^{\cdot\cdot})} \quad (37)$$

Die Summe aller dreiwertigen Fe-Ionen wird in II durch
(38), in III durch (39) ausgedrückt.

$$N_{\text{Fe}^3}^{\text{total}} = N_{(\text{Fe}^3 \cdot \text{v}^{\cdot\cdot})} + N_{\text{Fe}^3} \quad (38)$$

$$N_{\text{Fe}^3}^{\text{total}} = 2 N_{(\text{Fe}^3 \cdot \text{v}^{\cdot\cdot} \cdot \text{Fe}^3)} \quad (39)$$

Damit erhält man für Modell II und III die folgenden Glei-
chungen (40) und (41)

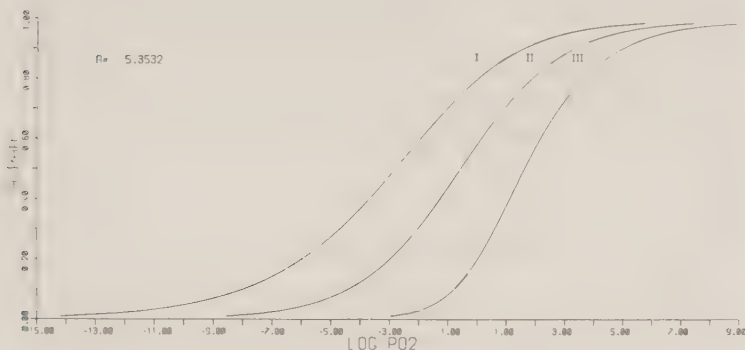
$$\alpha^2 / (1 - \alpha)^2 = K_2(T) \cdot p_{\text{O}_2} \quad (40) \text{ Modell II}$$

$$0,25 \alpha \cdot (2 + 2A + \alpha) / (1 - \alpha)^2 = K_3(T) \cdot p_{\text{O}_2} \quad (41) \text{ Modell III, /19/}$$

Der Verlauf der Modellkurven α gegen $\log p_{\text{O}_2}$ ist in Abb.
13 dargestellt. Dabei wurden die Gleichgewichtskonstanten
willkürlich gleich Eins gesetzt. Der Oxidationsgrad α
wurde zwischen 0 und 1 variiert und anschließend der zu
jedem α -Wert gehörende p_{O_2} berechnet.

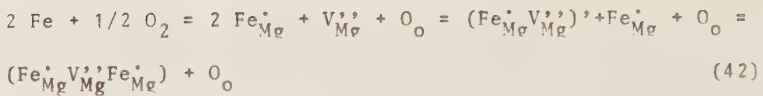
Abb. 13:

Verlauf des Oxidationsgrades α als Funktion von p_{O_2} im Mischkristall $Mp_{0.85}Fe_{0.15}O$ für die drei Fehl-
ordnungsmodelle I, II, III



Läßt sich die Nichtstöchiometrie in $(Mg,Fe)O$ durch eines der oben genannten Modelle beschreiben, so müssen theoretische und experimentelle Kurven die gleiche Steigung aufweisen und durch Koordinatentransformation ineinander überführbar sein. Ein Vergleich zwischen experimentellem und theoretischem Verlauf zeigt jedoch, daß keines der drei Modelle mit den experimentellen Daten über den gesamten Meßbereich übereinstimmt. Bei hohen p_{O_2} ist eine Anpassung an Modell (III) möglich, bei tiefen p_{O_2} dagegen beschreibt Modell (II) die Nichtstöchiometrie besser.

Dieses Ergebnis veranlaßte zur Aufstellung eines Fehlordnungsmodells, das die Koexistenz von dissoziierten und assoziierten Defekten vorsieht.



Um für diese Reaktion den Zusammenhang zwischen Oxidationsgrad α und Sauerstoffpartialdruck aufzustellen, wendet man zunächst das MWG auf die Teilreaktionen an und erhält auf diese Weise Ausdrücke für die Konzentrationen der verschiedenen Defekte.

$$N_{\text{Fe}^{\bullet}} = K_1(T) \cdot N_{\text{Fe}}^2 \cdot n_{\text{O}_2}^{1/2} / N_{\text{V}^{\prime\prime}} \quad (43)$$

$$N_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime})} = K_2(T) \cdot N_{\text{Fe}^{\bullet}} \cdot N_{\text{V}^{\prime\prime}} \quad (44)$$

$$N_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime} \text{Fe}^{\bullet})} = K_3(T) / N_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime} \text{Fe}^{\bullet})} \cdot N_{\text{Fe}^{\bullet}} \quad (45)$$

Die Konzentration der zweiwertigen Fe-Ionen ergibt sich aus der Differenz von Gesamteisengehalt und Konzentration der dreiwertigen Fe-Ionen.

$$N_{\text{Fe}} = (N_{\text{Fe}})_{\text{Gesamt}} - N_{\text{Fe}^{\bullet}} \quad (46)$$

Zur Wahrung der Elektroneutralität muß (47) erfüllt sein.

$$N_{\text{Fe}^{\bullet}} = N_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime})} + 2 N_{(\text{V}^{\prime\prime})} \quad (47)$$

Als unbekannte Größen treten in diesen Gleichungen neben den Gleichgewichtskonstanten $K_1(T)$, $K_2(T)$ und $K_3(T)$ die Konzentrationen der Defekte und des 2-wertigen Fe auf. Bekannt sind n_{O_2} und Gesamteisenkonzentration. Für vorgegebene Sätze von K-Werten reduziert sich die Zahl der Unbekannten auf 5 Größen. Die gesuchten Konzentrationen können nun mit Hilfe der Gleichungen (43) - (47) über ein numerisches Verfahren berechnet werden. Der zugehörige Oxidationsgrad α folgt aus (48).

$$\alpha = (n_{\text{Fe}^{\bullet}} + n_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime})} + 2 n_{(\text{Fe}^{\bullet} \text{V}^{\prime\prime} \text{Fe}^{\bullet})}) / (n_{\text{Fe}^{\bullet}} + n_{\text{Fe}^{\bullet}}^{\text{total}}) \quad (48)$$

Die so erhaltene theoretische Kurve α gegen $\log p_{\text{O}_2}$ wird mit dem experimentellen Verlauf $\Delta\alpha$ gegen $\log p_{\text{O}_2}$ verglichen, indem man die Differenz ($\alpha_{\text{theor.}} - \Delta\alpha$) bildet und

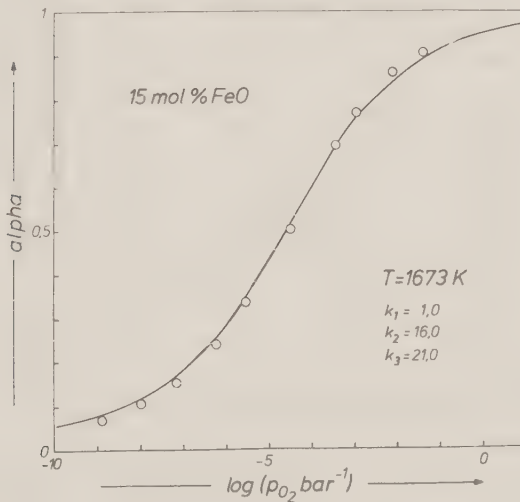
die Größen K_1 , K_2 und K_3 solange variiert, bis diese Differenz innerhalb einer bestimmten Schwankungsbreite über den gesamten Kurvenverlauf konstant bleibt.

Nach dieser Methode wurden die experimentellen Daten ausgewertet. Dabei zeigte sich für den Konzentrationsbereich von 10 bis 40 mol % FeO eine befriedigende Übereinstimmung zwischen Modell und Experiment, für 5 mol % FeO konnten die experimentellen Ergebnisse nicht mit dem vorgeschlagenen Fehlordnungsmodell beschrieben werden.

In Abb. 14 ist ein Beispiel für die Kurvenanpassung dargestellt.

Abb. 14:

Anpassung zwischen theoretischer Kurve α gegen $\log p_{O_2}$ und experimentellen Daten $\Delta\alpha$ gegen $\log p_{O_2}$ für eine Fe-Konzentration von 15 mol %



Die Anpassung ermöglicht nicht nur die Interpretation der Experimente auf der Grundlage eines Modells. Wie aus Abb. 13 gesehen werden kann, lassen sich auch Absolut-

werte für den Oxidationsgrad α aus den Relativmessungen $\Delta\alpha$ bestimmen. α (absolut) ergibt sich aus der Summe zwischen experimentell gemessenem $\Delta\alpha$ und α_o , das der Differenz ($\alpha_{\text{theor.}} - \Delta\alpha$) entspricht.

Tabelle 7 enthält die für die verschiedenen Konzentrationen c_{FeO} ermittelten Werte von α_o zusammen mit den Gleichgewichtskonstanten und der Standardabweichung SD.

Tabelle 7

Zusammenstellung der Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 , K_3 und der Werte α_o , die sich durch die Annäherung von experimentellen Daten und theoretischem Kurvenverlauf ergeben.

c_{FeO} (mol%)	T (K)	K_1	K_2	K_3	α_o	SD
9	1603	0.66	1.9	61.0	0.118	0.179
	1673	0.38	6.5	51.0	0.116	0.118
	1743	0.10	17.0	61.0	0.151	0.079
15	1603	1.00	31.0	21.0	0.095	0.042
	1673	1.00	16.0	21.0	0.099	0.076
	1743	1.00	11.0	11.0	0.098	0.054
22	1603	0.50	65.0	9.0	0.065	0.063
	1673	0.50	20.0	13.0	0.100	0.071
	1743	0.10	80.0	11.0	0.110	0.071
40	1623	0.05	360.0	5.0	0.110	0.124
	1673	0.20	180.0	4.0	0.084	0.038
	1723	1.00	21.0	7.0	0.078	0.025

4.1.2 Messung der elektrischen Leitfähigkeit

Ebenso wie die Nichtstöchiometrie wurde auch die elektrische Leitfähigkeit σ bei gleichbleibender Temperatur als Funktion des p_{O_2} gemessen. σ ergibt sich über (49) aus dem aus der Messung bekannten Leitwert G und der Probengeometrie.

$$\sigma = G \cdot (l/q)$$

l = Probenlänge

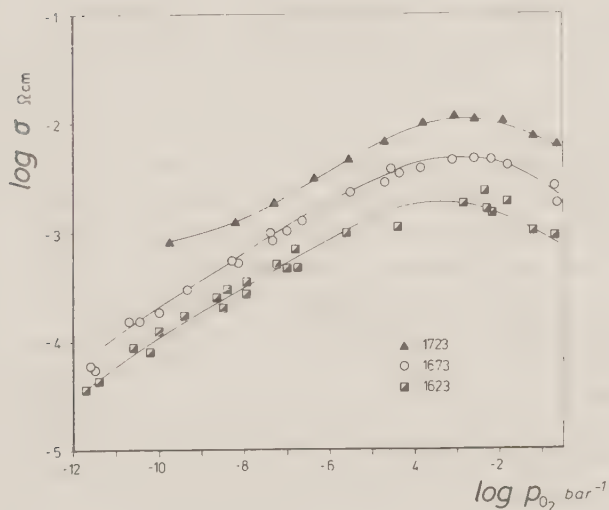
q = Probenquerschnitt (49)

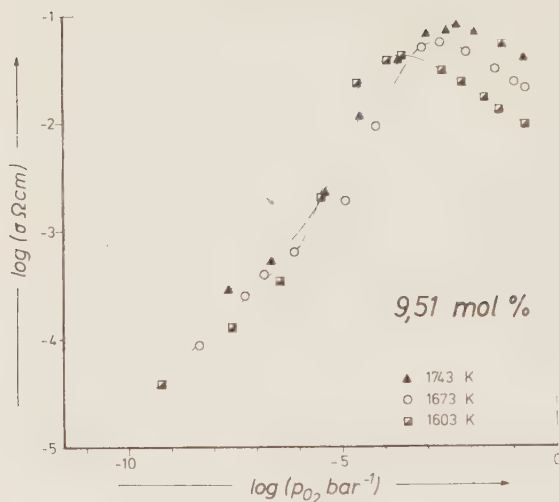
Abb. 15 zeigt den Verlauf von σ in Abhängigkeit von p_{O_2} für ein- und polykristallines Material. Die FeO-Konzentration lag im Polykristall bei 10 mol %, im Einkristall bei etwa 7 ± 1 mol %.

Abb. 15:

Doppeltlogarithmische Auftragung der elektrischen Leitfähigkeit σ als Funktion von p_{O_2} im Temperatur-Bereich von 1603 bis 1743 K

- a) (Mg,Fe)O-Einkristall;
- b) (Mg,Fe)O-Polykristall. Die Messung der elektrischen Leitfähigkeit σ als Funktion von p_{O_2} im Polykristall geschah im Rahmen einer Diplomarbeit /65/





In beiden Fällen steigt σ von tiefen p_{O_2} kommend zunächst an und fällt nach Durchlaufen eines Maximums wieder ab.

Berücksichtigt man das Fehlordnungsverhalten, das die Bildung von Fe^+ bei Einbau von Sauerstoff vorsieht, so können die Ergebnisse mit dem Elektronensprungmodell (hopping-model) interpretiert werden. Nach /46/ verhält sich in einem hopping-model die Leitfähigkeit, die durch Elektronenaustausch zwischen gleichartigen Kationen unterschiedlicher Wertigkeit zustande kommt, proportional zur Paarungswahrscheinlichkeit von einem dreiwertigen Fe-Ion und einem 2-wertigen Fe-Ion, die sich in Nachbarschaft befinden. Daraus ergibt sich für die Konzentrationsabhängigkeit von σ Ausdruck (50).

$$\sigma \propto (n_{Fe} \cdot n_{Fe^+}) \propto (\alpha \cdot (1 - \alpha)) \quad (50)$$

Aus dieser Beziehung folgt, daß σ für den Wert $\alpha = 0.5$ ein Maximum durchlaufen muß. Vergleicht man die Daten aus

thermogravimetrischer Messung und Leitfähigkeitsuntersuchung, so zeigt sich, daß das experimentell ermittelte Maximum von $\bar{\sigma}$ in der Umgebung von $\alpha = 0.5$ liegt (s. Tabelle 8).

Tabelle 8

Vergleich der p_{O_2} für $\bar{\sigma} = \bar{\sigma}_{\max}$ und $\alpha = 0.5$

T(K)	$(\log p_{O_2})_{\bar{\sigma}_{\max}}$	$(\log p_{O_2})_{\alpha=0.5}$	c_{FeO} (mol %)
1673	-3,00	-	7 ± 1 (Einkristall)
1723	-2,75	-	"
1673	$-2,85 \pm 0,2$	-3,11	10 (Polykristall)
1743	$-2,60 \pm 0,2$	-2,85	"

Elektronensprungmodelle wurden bereits in früheren Arbeiten sowohl für $Fe_{1-\delta}O$ /46/ als auch für $(Mg,Fe)O$ /56/, /57/, /58/, /59/ vorgeschlagen. Jedoch konnte in diesen Untersuchungen das Durchlaufen eines Maximums von $\bar{\sigma}$ in Abhängigkeit von p_{O_2} nicht gezeigt werden. In $Fe_{1-\delta}O$ ist dies auf Grund der maximalen Fe^{3+} -Konzentration von 0.18 Kationen-% nicht möglich, in $(Mg,Fe)O$ blieben die Messungen auf den Bereich tiefer p_{O_2} unterhalb des Maximums beschränkt.

Neben dem Maximum kann die Größenordnung für die Beweglichkeit der Ladungsträger als Hinweis auf einen hopping-Mechanismus gesehen werden. In der Literatur /57/ wird für $(Mg,Fe)O$ je nach Fe-Konzentration $1,5 \cdot 10^{-6}$ bis $4,5 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ und für Wüstit /46/ $0,11 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ angegeben. Hier ergab eine Abschätzung in /65/ für polykristallines $Mg_{0,9}Fe_{0,1}O$ Werte von 10^{-4} bis $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Beweglichkeiten unter $0,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ sind mit einem hopping-Mechanismus konsistent.

Vergleicht man die Leitfähigkeit von Einkristall und Polykristall, so fällt die Ähnlichkeit im Verlauf von $\bar{\sigma}$ auf, die darauf hinweist, daß die Einführung von Korngrenzen in das Material das Leitfähigkeitsverhalten nicht grundlegend ändert. Da sich die gemessene Größe $\bar{\sigma}$ im gesinterten $(Mg,Fe)O$

aus einem Korngrößen- und einem Volumenanteil zusammensetzt, wurde versucht, durch Vergleich zwischen Einkristall und Polykristall Informationen über den Korngrößeneinfluß zu erhalten. Die unterschiedlichen Fe-Konzentrationen in Poly- und Einkristall lassen jedoch nur Abschätzungen zu.

Zunächst wurden die Polykristalle hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im Korninneren und an den Korngrößen untersucht. Die im Vergleich zu Mg hohe Abdampftrate des Eisens läßt eine Verarmung der Korngrößen an Fe möglich erscheinen. Andererseits stellen Korngrößen stets Zonen zur Anreicherung von Ausscheidungsteilchen dar.

Tabelle 9

EDAX-Analyse zur Bestimmung der Fe-Konzentration im Bereich der Korngröße (C_{FeO}^{gb}) und im Korninneren (C_{FeO}^I) der zur Leitfähigkeitsmessung verwendeten Polykristalle.

C_{FeO} (mol%)	C_{FeO}^I (mol%)	C_{FeO}^{gb} (mol%)	Korngröße (nm)	SAR
10	8,53	7,18	0,07	0,039
15	12,05	12,23	0,046	0,024

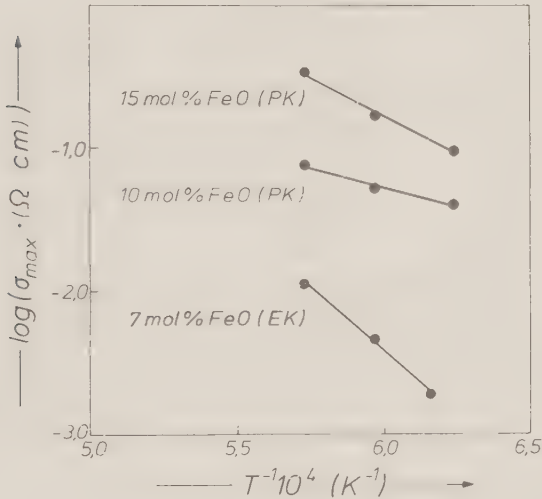
Die in der Tabelle aufgeführten Eisenkonzentrationen wurden über EDAX-Analysen ermittelt. Während bei 15 mol % die Fe-Konzentration zwischen Volumen und Korngrößenbereich nur unwesentlich variiert, tritt bei 10 mol % eine deutliche Abnahme auf. Auf Grund der REM-Abbildungen ist jedoch zu vermuten, daß bei diesen Proben während der Präparation Ausscheidungsteilchen aus der Oberfläche herausgelöst wurden.

Das Verhältnis von Korngrößen- zu Volumenleitfähigkeit kann aus den Messungen an Poly- und Einkristallen berechnet werden. Zu diesem Zweck wurden jeweils die maximal gemessenen Leitfähigkeiten, die in Abb. 15 als Funktion der Temperatur für (Mg,Fe)O mit 10 und 15 mol % FeO dargestellt sind, mit der Messung an einkristallinem Material verglichen. Nimmt man an, daß sich die Gesamtleitfähigkeit im

Polykristall additiv aus einem Korngrenzen- und einem Volumenanteil zusammensetzt, so ergibt sich $\sigma_{pb}/\sigma_1 \approx 10$ für 1673 K.

Abb. 16:

Vergleich der maximal gemessenen elektrischen Leitfähigkeit $\bar{\sigma}$ als Funktion der Temperatur zwischen poly- und ein-kristallinem Material.

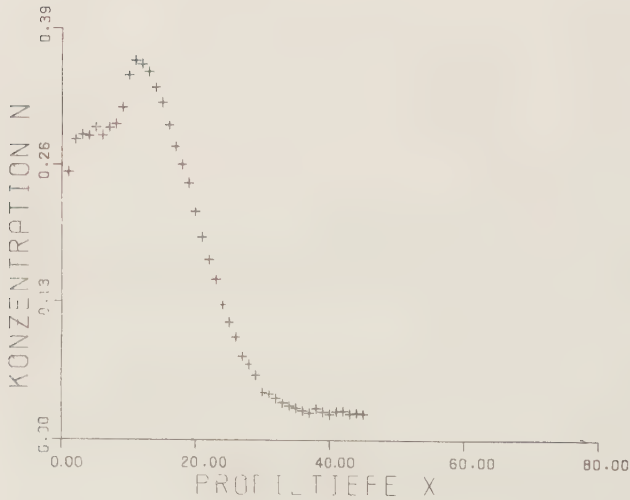
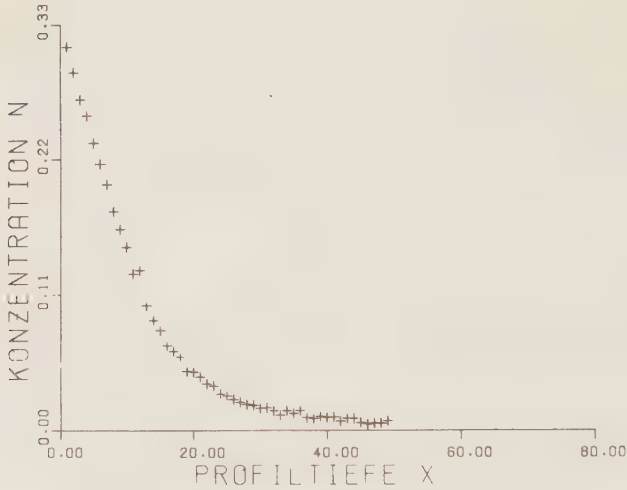


4.2 Sauerstoffdiffusion

Aus der Analyse des ^{18}O -Konzentrationsprofils ist der Molenbruch $N(^{18}\text{O})$ als Funktion der Eindringtiefe x bekannt. Abb. 17 zeigt ein solches Tiefenprofil für MgO und $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$.

Abb. 17:

Konzentrationsprofil für die Diffusion von ^{18}O in MgO und $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ bei konstanter Randkonzentration $c_{^{18}\text{O}}$.
($T = 1624 \text{ K}$, $p_{\text{O}_2} = 0.21 \text{ bar}$)



Die Eindringtiefe x wird aus der Ätzeit t und der Tiefe der Ätzgrube berechnet.

Zur weiteren Auswertung der Diffusionsprofile wird eine spezielle Lösung des 2. Fickschen Gesetzes angewendet. Da es sich hier um ein "unendliches" System mit konstanter Anfangskonzentration c' im Festkörper und der Randkonzentration c_0 handelt, gilt folgende Lösung /48/:

$$c(x,t) - c_0 = (c' - c_0) \operatorname{erf} (x / (2 \sqrt{Dt})) \quad (51)$$

c' entspricht der natürlichen Anreicherung des Isotons ^{18}O in MgO , $c'_{^{18}\text{O}} = 0.002039 / 8 /$.

Die Anwendung der Umkehrung der Fehlerfunktion auf (51) führt zu einer linearen Beziehung zwischen normierter Konzentration und Eindringtiefe x .

$$\operatorname{erf}^{-1} \left(\frac{c(x,t) - c_0}{(c' - c_0)} \right) = \frac{1}{2 \sqrt{Dt}} \cdot x \quad (52)$$

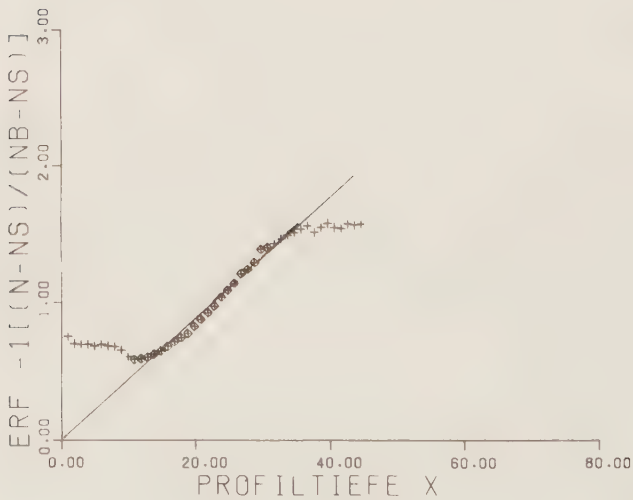
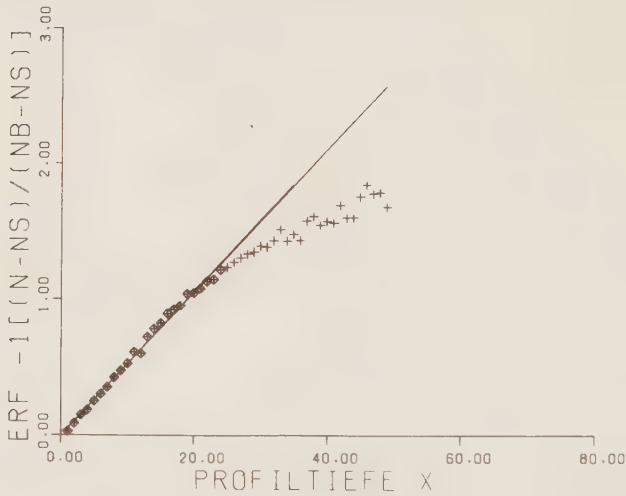
t = Diffusionszeit in ^{18}O - Atmosphäre

Die graphische Darstellung von $\operatorname{erf}^{-1} (c(x,t) - c_0) / (c' - c_0)$ gegen x liefert eine Gerade mit der Steigung $1 / (2 \sqrt{Dt})$. Daraus läßt sich durch Einsetzen der Anlaßzeit t der Diffusionskoeffizient des Isotons ^{18}O berechnen.

Abb. 18 zeigt eine derartige Auftragung der Konzentration gegen die Eindringtiefe für MgO und $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$. Unter Vernachlässigung der gestörten Randzonen und des Bereichs, in dem die Konzentration $c(^{18}\text{O})$ bereits auf die natürliche Anreicherung abgeklungen ist und daher statistische Fehler für die Bestimmung von $c(^{18}\text{O})$ deutlich zunimmt, ergibt sich in beiden Fällen eine Gerade.

Abb. 18:

Linearisierte Darstellung $\text{erf}^{-1} \frac{(c(x,t) - c_0)}{(c' - c_0)}$
gegen x in $\text{M}\rho\text{O}$



Die mit dieser Methode ermittelten Diffusionskoeffizienten sind für reines MgO in Abhängigkeit von der Temperatur zusammengestellt. Zur Auswertung wurde ein bereits vorhandenes Rechenprogramm (Dissertation Hallwiler) /36/ herangezogen.

Tabelle 10

Sauerstoffdiffusionskoeffizient $D(^{18}\text{O})$ in MgO-Einkristallen bei konstantem p_{O_2} von 0,21 bar als Funktion der Temperatur

T(K)	$D(^{18}\text{O}) \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	Qualität
1709	$1.05 \cdot 10^{-15}$	4 N
"	$1.28 \cdot 10^{-15}$	
"	$1.25 \cdot 10^{-15}$	
1682	$7.38 \cdot 10^{-16}$	
1624	$8.85 \cdot 10^{-17}$	3 N
"	$1.16 \cdot 10^{-16}$	
"	$9.90 \cdot 10^{-17}$	
"	$7.60 \cdot 10^{-17}$	
"	$1.24 \cdot 10^{-16}$	
1573	$1.56 \cdot 10^{-17}$	
"	$1.62 \cdot 10^{-17}$	
1523	$1.85 \cdot 10^{-17}$	3 N
1653	$6.67 \cdot 10^{-16}$	

An Fe-dotierten MgO-Einkristallen wurde nicht die T-Abhängigkeit von $D(^{18}\text{O})$, sondern seine Konzentrationsabhängigkeit gemessen. Als Untersuchungstemperatur für die (^{18}O) -Diffusion wurde 1623 K gewählt, da hier der Wert für $D(^{18}\text{O})$ in MgO durch die größte Anzahl an Messungen belegt ist (s. Tabelle 9).

Tabelle 11

$D(^{18}\text{O})$ in $(\text{Mg},\text{Fe})\text{O}$ bei konstantem p_{O_2} von 0.21 bar und einer Temperatur $T = 1623 \text{ K}$ als Funktion der Fe-Konzentration

$D(^{18}\text{O}) \text{ (cm}^2\text{s}^{-1}\text{)}$	$C_{\text{FeO}} \text{ (mol \%)}$	Qualität
$8,48 \cdot 10^{-17}$	0,0140	3 N
$5,44 \cdot 10^{-17}$	0,0310	4 N
$4,14 \cdot 10^{-17}$	0,2400	4 N
$3,60 \cdot 10^{-16}$	0,4300	4 N
$1,14 \cdot 10^{-16}$	0,8500	4 N
$4,95 \cdot 10^{-15}$	3,50	hergestellt nach dem in Kap. 3 beschriebenen Verfahren
$5,98 \cdot 10^{-14}$	7,30	

5. Diskussion der Ergebnisse

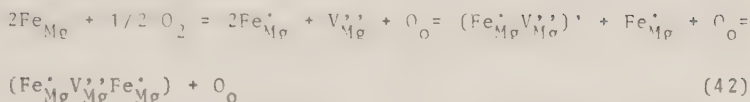
Zunächst findet eine Diskussion der Ergebnisse zur Kationenfehlordnung und zur Sauerstoffdiffusion statt. Anschließend werden Zusammenhänge zwischen beiden Gebieten aufgezeigt und versucht, eine Korrelation zu den aus der Literatur bekannten Arbeiten zur Hochtemperaturverformung herzustellen.

5.1 Kationenfehlordnung in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$

Die Untersuchungen der Kationenfehlordnung beschränkten sich im wesentlichen auf die durch Thermogravimetrie ermittelte Nichtstöchiometrie. Ergänzend lieferten Messungen der elektrischen Leitfähigkeit eine Bestätigung des in der Literatur bereits beschriebenen Leitungsmechanismus in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$.

Die Auswertung der Thermogravimetrie ermöglichte die Anpassung zwischen den aus der Messung bekannten Verläufen der Änderung im Oxidationsgrad $\Delta\alpha$ mit dem p_{O_2} und einem Modell, welches das gleichzeitige Auftreten von dissoziierten und

assoziierten Defekten berücksichtigt.



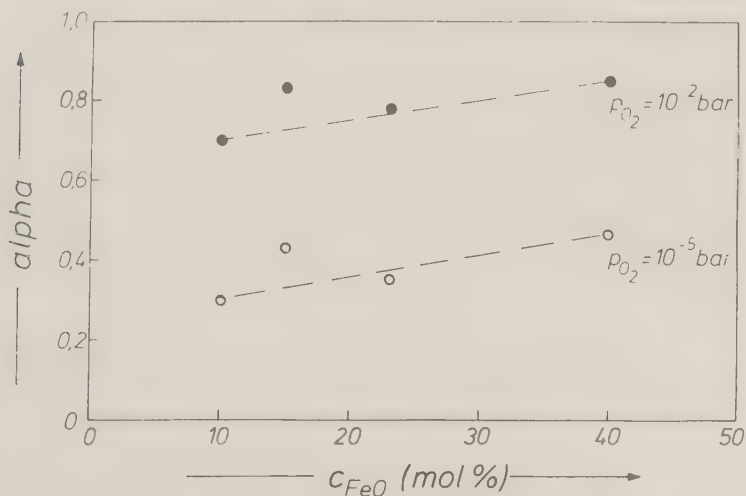
Damit konnten aus Relativmessungen $\Delta\alpha$ als Funktion von p_{O_2} Absolutwerte α berechnet werden. Der Vorteil dieser Methode lag in der kontinuierlichen Messung von Gewichtsänderung und p_{O_2} bei hohen Temperaturen, wobei im Gegensatz zu anderen Untersuchungsverfahren das Abschrecken der Kristalle und die dabei möglichen Änderungen der Nichtstöchiometrie vermieden wurden.

Das Verhalten des Oxidationsgrades α bei Variation einer Zustandsvariablen läßt sich in folgender Weise beschreiben:

1. Der Oxidationsgrad α nimmt bei Erhöhung des p_{O_2} in der umgebenden Gasatmosphäre zu (Abb. 14)
2. α steigt bei zunehmendem Gesamteisengehalt des Mischkristalls. (Abb. 19)

Abb. 19

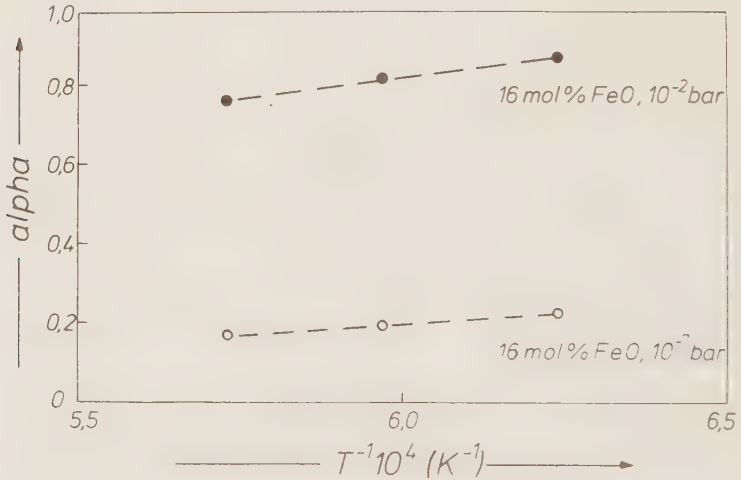
Verlauf des Oxidationsgrades α in Abhängigkeit von der Gesamteisenkonzentration C_{FeO}



3. α sinkt mit zunehmender Temperatur. (Abb. 20)

Abb. 20

Temperaturabhängigkeit des Oxidationsgrades α .



Während das Ansteigen von α mit dem p_{O_2} und dem Gesamteisengehalt erwartet wurde, ist das Sinken von α mit zunehmender Temperatur ungewöhnlich, denn eine Temperaturerhöhung führt im allgemeinen zu wachsender Defektkonzentration. Das vorliegende Verhalten wurde jedoch auch in $Fe_{1-x}O$ beobachtet und ist auf eine negative Bildungsenthalpie ΔH für die Fehlordnungsreaktion zurückzuführen.

Die Beschreibung der Nichtstöchiometrie mit dem vorgeschlagenen Fehlordnungsmodell ermöglichte neben der Berechnung des Oxidationsgrades α auch die Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten K_1 , K_2 und K_3 für die Teilreaktionen in (42).

Bei der Auswertung zeigte sich aber, daß die experimentellen Kurven im Rahmen der zulässigen Standardabweichung, die sich aus der Meßgenauigkeit ergibt, mit verschiedenen

Sätzen von K-Werten beschrieben werden können. So wurden z.B. bei der Auswertung der Ergebnisse an $Mg_{0.6}Fe_{0.4}O$ folgende Kombinationen von Gleichgewichtskonstanten ermittelt.

Tabelle 12

Kombinationen von K_1 , K_2 und K_3 zur Beschreibung der experimentellen Daten $\Delta\alpha$ gegen $\log p_{O_2}$ für $Mg_{0.6}Fe_{0.4}O$ bei $T = 1673 \text{ K}$

$c_{FeO}(\text{mol}\%)$	$K_1(T)$	$K_2(T)$	$K_3(T)$	α_0	Standardabweichung
40	1	31	6	0.077	0.0421
	0.7	48	5	0.079	0.0408
	0.5	60	6	0.084	0.0403
	0.5	70	4.5	0.080	0.0398
	0.2	180	4	0.082	0.0383

Während die Einzelgrößen K_1 , K_2 und K_3 stark variieren, bleibt ihr Produkt nahezu unverändert. Dies ist zu erwarten, denn nach dem Massenwirkungsgesetz gilt für die Fehlorderungsreaktion (42) folgende Beziehung:

$$\frac{N_{(Fe \cdot V, \cdot Fe \cdot)}}{N_{Fe}^2 \cdot p_{O_2}} = K_1(T) \cdot K_2(T) \cdot K_3(T) = K(T)_{\text{gesamt}}$$

Berechnet man die Konzentration der einzelnen Defektarten für verschiedene Sätze der Gleichgewichtskonstanten, so zeigt sich, daß die Variation von K_1 , K_2 und K_3 keine wesentliche Änderung der Konzentration zur Folge hat. (s. Tabelle 13, Abb. 21) Die Kenntnis eines Satzes von K_1 , K_2 , K_3 ermöglicht damit nicht nur die Bestimmung von α_{absolut} , sondern die Berechnung aller am Modell berücksichtigten Defektkonzentrationen.

Tabelle 13

Berechnung der α_i für verschiedene Sätze K_1 , K_2 und K_3 an der Stelle $\alpha_{\text{absolut}} = (\alpha_{\text{Fe}^\cdot} + \alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime})} + 2\alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime}\text{Fe}^\cdot)}) = 0.5$

α_{absolut}	K_1	K_2	K_3	$\alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime}\text{Fe}^\cdot)}$	$\alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime})}$	$\alpha_{\text{Fe}^\cdot}$	$\alpha_{\text{V}^{\prime\prime}}$
0.5	1	31	6	0.067	0.132	0.233	0.0505
	0.7	48	5	0.061	0.140	0.237	0.0485
	0.5	70	4.5	0.057	0.143	0.242	0.0495
	0.2	180	4	0.052	0.141	0.245	0.0520

Abb. 21:

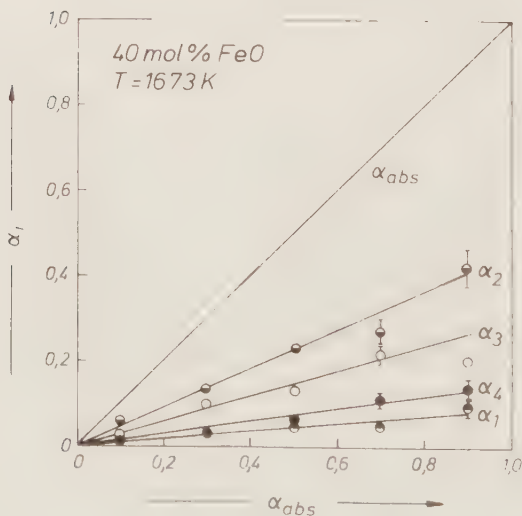
Darstellung der einzelnen Defektarten α_i als Funktion des Gesamtoxidationsgrades α_{absolut} für $\text{Mg}_{0.6}\text{Fe}_{0.4}\text{O}$ bei 1673 K.

$$\alpha_1 = \alpha_{(\text{V}^{\prime\prime})}$$

$$\alpha_2 = \alpha_{(\text{Fe}^\cdot)}$$

$$\alpha_3 = \alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime})}$$

$$\alpha_4 = \alpha_{(\text{Fe}^\cdot\text{V}^{\prime\prime}\text{Fe}^\cdot)}$$



Bei einem Vergleich der einzelnen Defektkonzentrationen fällt auf, daß im Bereich der hohen Konzentration von 40 mol % FeO nicht der neutrale Komplex, sondern der einfach negativ geladene Komplex zusammen mit dissoziierten dreiwertigen Fe-Ionen als dominierende Defektart auftritt.

Wie aus Tabelle 7 zu sehen ist, nimmt $K_3(T)$ mit steigendem FeO-Gehalt ab, $K_2(T)$ dagegen zu. In Hinblick auf die Defektkonzentrationen kann dies als eine mit steigendem FeO-Gehalt zunehmende Tendenz zur Bildung des negativ geladenen Komplexes auf Kosten des neutralen Komplexes verstanden werden.

Wenngleich die experimentellen Daten mit dem vorgeschlagenen Modell beschrieben werden konnten, bleibt zu prüfen, ob dies notwendig die einzige Interpretationsmöglichkeit für das Fehlordnungsverhalten von $Mg_{1-x}Fe_xO$ darstellt.

Als nichtstöchiometrische Reaktionen, die zu Kationenunterschub in $Mg_{1-x}Fe_xO$ führen, kommen im wesentlichen die folgenden Gleichgewichte in Frage:

1. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = 2Fe_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{\bullet\bullet} + O_O$
2. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = (Fe_{Mg}^{\bullet} V_{Mg}^{\bullet\bullet})' + Fe_{Mg}^{\bullet} + O_O$
3. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = (Fe_{Mg}^{\bullet} V_{Mg}^{\bullet\bullet} Fe_{Mg}^{\bullet}) + O_O$
4. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = (Fe_{Mg}^{\bullet} O_O V_{Mg}^{\bullet\bullet})' + Fe_{Mg}^{\bullet}$
5. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 + O_O = (Fe_{Mg}^{\bullet} O_O V_{Mg}^{\bullet\bullet} O_O Fe^{\bullet})$
6. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = 2Fe_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{\bullet\bullet} + O_O = (Fe_{Mg}^{\bullet} V_{Mg}^{\bullet\bullet})' + Fe_{Mg}^{\bullet} + O_O =$
 $(Fe_{Mg}^{\bullet} V_{Mg}^{\bullet\bullet} Fe_{Mg}^{\bullet}) + O_O$
7. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 + O_O = 2Fe_{Mg}^{\bullet} + V_{Mg}^{\bullet\bullet} + O_O = (Fe_{Mg}^{\bullet} O_O V_{Mg}^{\bullet\bullet})' +$
 $Fe_{Mg}^{\bullet} + O_O = (Fe_{Mg}^{\bullet} O_O V_{Mg}^{\bullet\bullet} O_O Fe_{Mg}^{\bullet})$
8. $2Fe_{Mg} + 1/2 O_2 = Fe_{Mg}^{\bullet} + (V_{Mg}^{\bullet\bullet} Fe_i^{3+} V_{Mg}^{\bullet\bullet})' + O_O$ Roth-Komplex

Zusätzlich können zwischen den Komplexen Wechselwirkungen herrschen, die eine Zusammenlagerung mehrerer Komplexe zu einer größeren Einheit verursachen (s. Kap. 2.1). Stellt man für die einzelnen Fehlordnungsreaktionen mit Hilfe des Massenwirkungsgesetzes eine Beziehung zwischen α und p_{O_2} auf, so ergeben sich für die Bildung Sauerstoff-bindender und Sauerstoff-freier Komplexe identische Abhängigkeiten. Dagegen unterscheidet sich die p_{O_2} -Abhängigkeit der Konzentration des Roth-Komplexes von den anderen Modellen. Gerade die Bildung des Roth-Komplexes wurde jedoch bei der Auswertung der Experimente nicht berücksichtigt, weil Eisenionen auf Tetraedernlätzen im Zwischengitter mit Methoden wie ESR, die im Vergleich zur Thermogravimetrie ein bedeutend empfindlicheres Verfahren darstellt, nicht nachgewiesen werden konnten. Auch Valet, der den Zusammenhang zwischen Oxidationsgrad und p_{O_2} über chemische Analysen an abgeschreckten Proben untersuchte, fand keine Hinweise auf das Vorliegen von Reaktion 8. /19/ Die Zahl der genannten Reaktionen reduziert sich damit auf die Gleichungen 6 und 7, denn wegen der mangelnden Übereinstimmung zwischen Modell 1, 2, 3 und den experimentellen Daten dieser Arbeit müssen die Reaktionen zusammen mit 4 und 5 ausgeschlossen werden (s. Kap. 6.1). Da mit Hilfe der thermogravimetrischen Untersuchung keine Entscheidung für eine der beiden bleibenden Fehlordnungsreaktionen getroffen werden kann, sind zur Beschreibung der Nichtstöchiometrie die dissoziierten Defekte zusammen mit Sauerstoff-freien und Sauerstoff-bindenden Komplexen zu berücksichtigen.

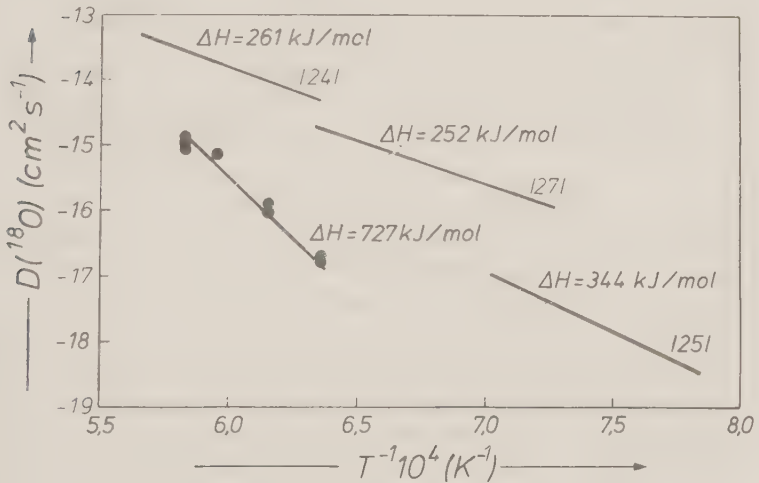
Die Frage, warum in dieser Untersuchung für die Mischkristallzusammensetzung $Mg_{0.95}Fe_{0.05}O$ keine Anpassung zwischen Modell und Experiment gefunden wurde, kann nicht beantwortet werden. In diesen Bereich fällt nach /59/ auch eine Änderung des Mechanismus der elektrischen Leitfähigkeit, da unterhalb von 5 Mol % FeO in MgO auf Grund der relativ hohen Verdünnung der Fe-Ionen ein Elektronenaustausch zwischen Fe^{2+} und Fe^{3+} kaum noch zustande kommen kann. Ein Wechsel im Fehlordnungsmodell ist jedoch nicht zu erwarten.

5.2 Sauerstoffdiffusion

Um den Einfluß der Kationenfehlordnung auf die Anionendiffusion im (Mg,Fe)O-Mischkristall untersuchen zu können, mußten zunächst Daten zur Sauerstoffdiffusion im reinen MgO-Einkristall (Qual. 4 N, Fa. Spicer) bestimmt werden. Messungen auf diesem Gebiet lagen zwar in der Literatur vor, /24/, /25/, jedoch schien eine Untersuchung mit SIMS als besonders geeignete Methode zur Ermittlung kleiner Diffusionskoeffizienten angebracht. In Abb. 22 sind die Ergebnisse zusammen mit den Daten von Kinyev /24/ und Rovner /25/ dargestellt.

Abb. 22:

$D(^{18}\text{O})$ als Funktion der Temperatur zwischen 1524 K und 1709 K und einem p_{O_2} von 0.21 bar (Isotopenanreicherung 50 %)

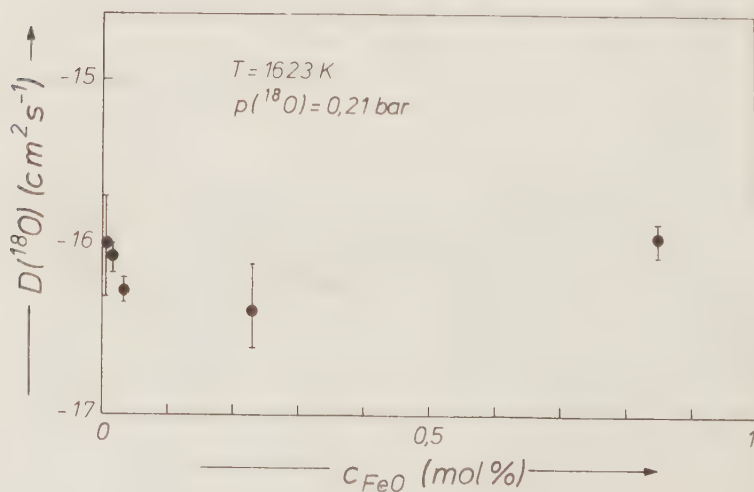


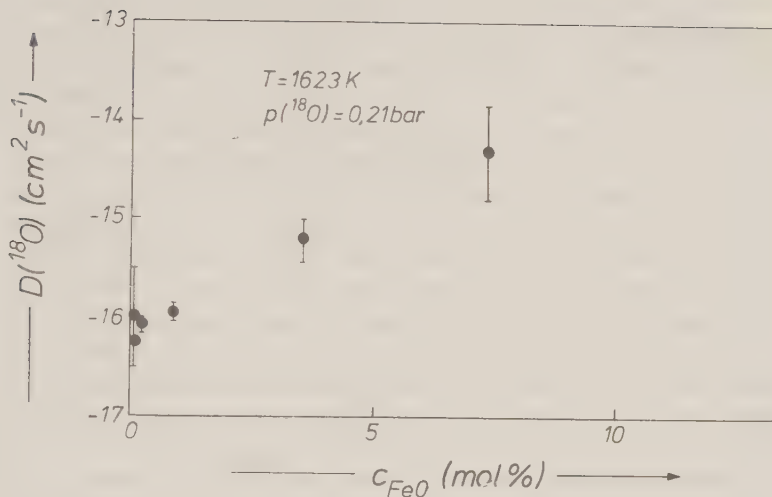
Aus der Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich über die Arrheniusbeziehung die Aktivierungsenergie ΔH für die Diffusion des Sauerstoffs berechnen. Wie Abb. 20 zu entnehmen ist, liegt die hier ermittelte Aktivierungsenergie deutlich über dem von Kinørv /24/ und Rovner /25/ angegebenen Wert. Kinørv interpretiert die Aktivierungsenergie von 261 kJ/mol als Wert für die extrinsische O^{2-} -Diffusion, für die intrinsische Diffusion wurde von Davies aus Leitfähigkeitsmessungen eine Aktivierungsenergie von 501 kJ/mol ermittelt. /65/ Setzt man für die Bildung eines Schottkypaares einen Betrag von 8 eV voraus, so ergibt sich bei dem hier ermittelten Wert von 727 kJ/mol als Aktivierungsenergie der Diffusion eine Wanderungsenergie von rund 3,5 eV.

Für den (Mg,Fe)O-Mischkristall zeigt die Untersuchung der Sauerstoffdiffusion, daß in niedrig dotierten MgO-Einkristallen bis zu einem FeO-Gehalt von 0,85 mol % keine wesentliche Änderung von $D(^{18}O)$ stattfindet (s. Abb. 23). Erst bei höheren FeO-Konzentrationen wird die Sauerstoffdiffusion beschleunigt.

Abb. 23

$D(^{18}O)$ als Funktion der FeO-Konzentration bei 1623 K und 0.21 bar





Welche Aussagen auf Grund dieser Informationen über den Wanderungsmechanismus des Sauerstoffs in $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ möglich sind, muß unter Berücksichtigung der Kationenfehlordnung diskutiert werden.

5.3 Zusammenhang von Kationenfehlordnung und Sauerstoffdiffusion

Die Kationenfehlordnung in den $(\text{Mg}, \text{Fe})\text{O}$ -Einkristallen wurde gezielt verändert durch Zugabe von Fe. Da die Diffusion bei einem p_{O_2} von 0.21 bar untersucht wurde, darf man entsprechend den Ergebnissen in /52/ und den thermogravimetrischen Daten dieser Arbeit voraussetzen, daß die Fe-Ionen weitgehend im dreiwertigen Zustand vorliegen. Als Defekte können V'' , Fe' , $(\text{Fe}'\text{V}'')$, $(\text{Fe}'\text{O V}'')$, $(\text{Fe}'\text{V}''\text{Fe}')$, $(\text{Fe}'\text{O V}''\text{O Fe}')$ auftreten.

Einen direkten Zusammenhang zwischen Kationendefekten und Anionen weisen die Sauerstoff-bindenden Komplexe auf. Durch

die Bildung dieser Cluster wird die Anzahl der diffusionsfähigen Sauerstoffionen reduziert. Da die Menge der gebundenen Sauerstoffionen aber höchstens der Konzentration an dreiwertigem Fe entsprechen kann, bleibt in den untersuchten Konzentrationsbereichen stets eine weitaus größere Anzahl freier Sauerstoffionen erhalten. Eine Beeinflussung von $D(^{18}\text{O})$ durch die Einbeziehung des Sauerstoffs in die Komplexbildung läßt sich daher nicht feststellen.

Die Wanderung des Sauerstoffs kann über Leerstellen oder Zwischengitterplätze erfolgen. Im 1. Fall werden die thermischen Leerstellen über ein Schottky-Gleichgewicht gebildet, das, wie in Kap. 2.2 erläutert wurde, aus thermodynamischen Gründen ein Sinken der Anionenleerstellenkonzentration mit steigendem Fe^{3+} -Gehalt verlangt. Unter der Voraussetzung konstanter Beweglichkeit sollte der Anionendiffusionskoeffizient den gleichen Verlauf zeigen. Die Experimente bestätigen dies jedoch nicht. Vielmehr stehen sie im Bereich kleiner FeO-Konzentrationen bis 0.85 mol % in Einklang mit der für einen Zwischengittermechanismus geltenden Konzentrationsabhängigkeit von $D(^{18}\text{O})$. Zwischengitterionen im Sauerstoffgitter können über Frenkel-Gleichgewichte produziert werden. Da in Ionenkristallen neben Frenkel-Defekten stets mit der Existenz von Schottky-Defekten gerechnet werden muß, ist die Konzentration der Sauerstoffionen im Zwischengitter über das Schottky-Gleichgewicht mit der Kationenfehlordnung verknüpft. Steigende Kationenfehlordnung sollte zu steigender Frenkel-Defekt-Konzentration und beschleunigter Sauerstoffdiffusion führen. Obwohl das Diffusionsverhalten eine derartige Interpretation zuläßt, ist die Gegenwart einer dominierenden Frenkel-Fehlordnung auf Grund der hohen Bildungsenergie, die in MgO 12 eV beträgt, unwahrscheinlich.

Besser verständlich werden die experimentellen Ergebnisse, wenn man bedenkt, daß eine Erhöhung der Fe^{3+} -Konzentration an eine Verminderung der Packungsdichte der Ionen durch Einbau von Kationenleerstellen gebunden ist. Auf diese Weise steht für die Bildung von Sauerstoffionen im Zwischen-

gitter mehr Platz zur Verfügung. Zusätzlich bewirkt der Einbau von Fe^{3+} eine Verschiebung der Ionen aus ihren Ideallagen und damit eine Erniedrigung der Sattelpunktsenergie, die wiederum die Aktivierungsenergie für die Diffusion bestimmt.

Nach diesen Überlegungen ist allein die Gegenwart von Fe^{3+} für die Zunahme der Sauerstoffdiffusion verantwortlich. Zweiwertiges Fe, das die Fehlordnung von MgO nicht verändert, sollte ohne Wirkung auf $D(^{18}\text{O})$ bleiben. Nun verursacht die Mischkristallbildung $\text{MgO} + \text{FeO}$ aber eine Schmelzpunktniedrigung von MgO . Dies kommt einer Lockerung des Gitterverbandes gleich, die sich in einer erleichterten Diffusion äußern kann. So tritt z.B. auch eine starke Differenz der Sauerstoffdiffusionskoeffizienten in den reinen Substanzen auf. Bei 1328 K liegt $D(\text{O})$ in $\text{Fe}_{0.93}\text{O}$ bei $3,5 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /53/, $D(^{18}\text{O})$ in MgO entspricht einem Wert von $1,32 \cdot 10^{-18} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ /25/. In Wüstit kann allerdings der gleichzeitige Einfluß der Nichtstöchiometrie nicht ausgeschlossen werden.

Damit wird klar, daß zur Interpretation der experimentellen Ergebnisse die beiden folgenden Möglichkeiten zur Verfügung stehen:

1. Die Beeinflussung der Diffusion durch die Schmelzpunktniedrigung bei Mischkristallbildung.
2. Die erleichterte Bildung und Wanderung von Sauerstoff im Zwischengitter bei Einbau von dreiwertigem Fe in das Kationenteilgitter.

Auf Grund dieser Arbeit kann zwischen den beiden Einflüssen nicht unterschieden werden, denn sie ziehen beide eine beschleunigte Sauerstoffdiffusion nach sich.

Gegen das Vorliegen von 1.) spricht jedoch die in 2.2 zitierte Untersuchung von Rovner /25/. Danach zeigt Li-dotiertes MgO eine Verminderung, Cr^{3+} -dotiertes MgO eine Erhöhung der ^{18}O -Diffusion gegenüber undotiertem Material, obwohl in beiden Verbindungen durch die Mischkristallbildung der Schmelzpunkt des MgO gesenkt wird. /62/ Denn bei Einbau von

einwertigem Li^+ kann die Kationenleerstellenkonzentration erniedrigt werden, bei Zugabe von dreiwertigem Cr^{3+} müssen zusätzlich Kationenleerstellen eingeführt werden. Dies verändert die Packungsdichte, was sich in der oben beschriebenen Weise auf $D(^{18}\text{O})$ auswirken kann.

Im Hinblick auf diese Arbeit aus der Literatur darf das Auftreten von 2.) mit größerer Wahrscheinlichkeit angenommen werden. Als inneres Gleichgewicht wird mit zunehmendem Fe^{3+} -Gehalt eine Zwischenpitterbildung im Anionenteilpitter gefördert, die atomaren Diffusionsschritte laufen über einen Zwischengittermechanismus ab. Über den Ladungszustand des wandernden Sauerstoffs geben die Untersuchungen keine Information. Aus Platzgründen würde aber neutraler Sauerstoff mit einem Radius von $0,6 \text{ \AA}$ leichter diffundieren als das zweifach negativ geladene Anion mit $1,32 \text{ \AA}$. /55/

Die Ursache für die anfängliche Konzentrationsunabhängigkeit von $D(^{18}\text{O})$ in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ kann in dem niedrigen Dotierungsniveau gesehen werden, bei welchem die Auswirkungen des eingebauten Fe^{3+} noch zu geringe sind, um $D(^{18}\text{O})$ deutlich zu beeinflussen.

5.4 Zusammenhang zwischen Sauerstoffdiffusion und Kriechverhalten von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$

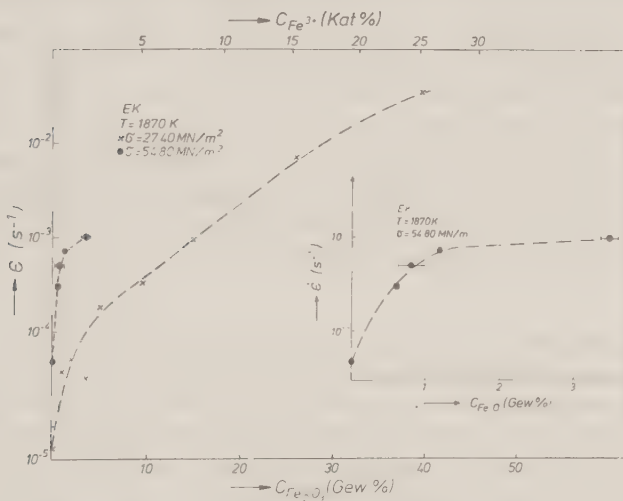
Das Hochtemperaturverformungsverhalten von $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ wurde meist an Polykristallen, selten an Einkristallen untersucht. Während in Kap. 2.3 auf Grund der praktischen Bedeutung vielkristalliner Materialien die Ergebnisse auf diesem Gebiet erläutert wurden, muß ein möglicher Zusammenhang zwischen Sauerstoffdiffusion und Kriechverhalten durch Vergleich von Untersuchungen an Einkristallen aufgezeigt werden. Denn Korngrenzeneffekte bewirken bei der Diffusion meist nur eine Beschleunigung des Teilchentransports in den gestörten Zonen, das Verformungsverhalten im Polykristall kann jedoch durch ganz andere Mechanismen als im Einkristall gesteuert werden. Die Ergebnisse werden daher mit der Untersuchung von Knoch /35/ über das Kriechen

von niedrig und hoch dotiertem $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ im Temperaturbereich von 1723 bis 1870 K an Luft korreliert.

$(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Einkristalle weisen eine mit steigendem Fe^{3+} -Gehalt zunehmende Kriechrate $\dot{\epsilon}_s$ (Abb. 24) und eine sinkende Aktivierungsenergie Q_0 des Kriechens (Abb. 6) auf.

Abb. 24:

Zusammenhang zwischen stationärer Kriechgeschwindigkeit $\dot{\epsilon}_s$ und Gesamteisenkonzentration in $(\text{Mg,Fe})\text{O}$ -Einkristallen /35/



Bei Fe-Gehalten oberhalb von 5 Gew.% Fe_2O_3 ($=2,6 \text{ mol\% Fe}^{3+}$) zeigt das Verhalten von Einkristallen ähnliche Mischkristallerweichung wie Polykristalle, wobei als wahrscheinlicher Diffusionsmechanismus interstitielle Sauerstoffdiffusion angenommen wird. Die stärkere Konzentrationsabhängigkeit von $\dot{\epsilon}_s$ bei sehr kleinen Fe-Gehalten wird über eine mechanische Produktion von Zwischenfitterteilchen an Störungen in Schraubenversetzungen interpretiert, die bei einsetzender Verformung zu einer durch Zwischenfitterdiffusion

unterstützten dynamischen Erholung, also zu einem Anstieg von $\dot{\epsilon}_s$, führt. /35/

In diesem Bereich ergaben die Untersuchungen zur Sauerstoffdiffusion einen konzentrationsunabhängigen Diffusionskoeffizienten. Damit stehen die Ergebnisse der beiden Arbeiten nicht in Widerspruch zueinander, denn der zur Deutung des Kriechens herangezogene Mechanismus der mechanischen Zwischengitterproduktion kann nur unter Verformung auftreten und darf daher keinen Einfluß auf $D(^{18}\text{O})$ in unbelasteten Proben ausüben. Im Bereich von Fe-Konzentrationen über 5 Gew. % wird die auftretende Mischkristallerweichung sowohl im Polykristall als auch im Einkristall auf Grund der Größe der Aktivierungsenergie des Kriechens sowie ihrer Abhängigkeit von Fe_2O_3 -Gehalt (s. Abb. 6) auf eine interstitielle Sauerstoffdiffusion zurückgeführt. /35/ Dies steht wiederum in Einklang mit dem hier vorgeschlagenen Zwischengittermechanismus zur Interpretation der mit wachsendem Fe^{3+} -Gehalt beschleunigten Sauerstoffdiffusion.

6. Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden Nichtstöchiometrie und Sauerstoffdiffusion in $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ untersucht. Anlaß dazu gab die im Bereich des diffusionsgesteuerten Hochtemperaturkriechens auftretende Mischkristallerweichung von Übergangsmetalloxiden, die mit der Fehlordnung des Kristallgitters und dem Diffusionsverhalten der Gitterbausteine zusammenhängt. Da $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ ein weites Homogenitätsgebiet aufweist und große Änderungen der Nichtstöchiometrie erlaubt, eignet es sich als Substanz für diese Untersuchungen.

Als Methode zur Messung der Nichtstöchiometrie wurde die Thermogravimetrie angewendet. Zur Bestimmung der Sauerstoffdiffusion wurden die Konzentrationsprofile von ^{18}O mit Sekundärionenmassenspektrometrie analysiert.

Die wesentlichen Ergebnisse der Arbeit sind:

1.) Die Nichtstöchiometrie als Majoritätsfehlordnung im Kationenteilgitter von $\text{Mg}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}$ mit FeO-Gehalten von 10 - 40 mol % läßt sich im Temperaturbereich von 1603 bis 1743 K und Sauerstoffpartialdrücken zwischen 10^{-10} und 0.21 bar mit einem Modell beschreiben, das die Koexistenz von dissoziierten Kationenleerstellen $V_{\text{Mg}}^{\bullet}$ und Defektelektronen $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$ sowie von assoziierten Punktdefekten $(V_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\bullet}$ und $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}V_{\text{Mg}}^{\bullet})$ vorsieht. Darüberhinaus muß die Bildung eines Sauerstoff-bindenden Komplexes $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{O}_2V_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\bullet}$ und $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{O}_2V_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})/52\%$, berücksichtigt werden. Eine geordnete, überstrukturmäßige Anordnung der Defekte ist bei den hohen Fehlstellenkonzentrationen nicht auszuschließen.

2.) Die Anpassung zwischen Modell und Experiment erlaubte die Berechnung von Absolutwerten für den Oxidationsgrad α aus Relativmessungen $\Delta\alpha$ als Funktion von p_{O_2} . Zusätzlich konnten die Konzentrationen der im Modell auftretenden Defektarten $V_{\text{Mg}}^{\bullet}$, $\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}$, $(V_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})^{\bullet}$ und $(\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet}V_{\text{Mg}}^{\bullet}\text{Fe}_{\text{Mg}}^{\bullet})$ bestimmt werden.

3.) Ein Vergleich der Diffusion von ^{18}O in MgO- und (Mg,Fe)O-Einkristallen bei 1623 K und einem p_{O_2} von 0.21 bar zeigte unterhalb von 1 Kationen-% Fe keine $^{2\text{e}}$ Änderung in der Größe des Diffusionskoeffizienten. Erst im Bereich höherer Fe-Gehalte (3,5 - 7 Kationen % Fe) tritt eine deutliche Beschleunigung der Diffusion auf.

4.) In Verbindung mit der im Kristall vorliegenden Kationenfehlordnung läßt sich das beobachtete Diffusionsverhalten unter Annahme eines Zwischengittermechanismus für die Diffusion des Sauerstoffes verstehen, da zunehmende Konzentration an Punktdefekten im Kationengitter zu Gitterverzerrungen führt, die die Bildung von Zwischengitterionen erleichtern können.

5.) Der vorgeschlagene Wanderungsmechanismus wird durch die aus der Literatur bekannten Ergebnisse zum Hochtemperaturkriechen von (Mg,Fe)O-Einkristallen, die eine mit dem Fe^{3+} -Gehalt zunehmende Kriechrate $\dot{\epsilon}_{\text{S}}$ zeigen, unterstützt.

Literaturverzeichnis

- /1/ Kofstad P., Nonstoichiometry, Diffusion, and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides, Wiley-Interscience, New York, 1972
- /2/ Ilschner B., Hochtemperaturplastizität, Springer-Verlag 1973
- /3/ Clauer A.H., Seltzer M.S., Wilcox B.A., Mat.Sci. Res. 5 (1970) 361
- /4/ Modine F.A., Sonder E., Weeks R.A., J.Appl.Phys.48 (1977) 3514
- /5/ Catlow C.R.A., Faux I.D., Norgett M.J., J.Phys.C.: Solid State Phys. 9 (1976) 419
- /6/ Narayan J., Weeks R.A., Sonder E., J.Appl.Phys.49 (1978) 5977
- /7/ Osburn C.M., Vest R.W., J.Am.Ceram.Soc.54 (1971) 428
- /8/ Handbook of Chemistry and Physics, CRC-Press
- /9/ Roth W.L., Acta Crystallogr. B 13 (1960) 40
- /10/ Koch F., Cohen J.B., Acta Crystallogr. B 25 (1969) 275
- /11/ Greenwood N.N., Howe A.T., JCS Dalton 1 110
- /12/ Cheetham A.K., Fender B.E.F., Taylor R., J.Phys. C: Solid State Phys. 4 (1971) 2160
- /13/ Mrowec S., Ceramurgia International 4 (1978) 47
- /14/ Burgmann W., Metal Science 9 (1975) 169
- /15/ Catlow C.R.A., Fender B.E.F., J.Phys.C.: Solid State Phys., 8 (1975) 3267
- /16/ Phys. Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung, Verlag Stahl Eisen
- /17/ Brynestad J., Flood H., Z.f.Elektrochemie 62 (1958) 953
- /18/ Ilschner B., Festkörperprobleme X (1970) 417
- /19/ Valet P., Dissertation, Stuttgart 1974
- /20/ Valet P., Pluschkell W., Engell H.-J., Arch.Eisenhüttenwes. 46 (1975) 383
- /21/ Chen W.K., Peterson N.L., J.Phys. Chem.Solids 41 (1980) 335

- /22/ Hering W., Ber.DKG 48 (1971) 67
- /23/ Hallwig D., Sockel H.G., Mikrochimica Acta 7 (1977) 95
- /24/ Oishi Y., Kingery W.D., J.Chem.Phys. 33 (1960)
- /25/ Rovner L.H., Diffusion of Oxygen in Magnesium Oxide, Ph.D.Thesis, -Cornell University (1966)
- /26/ Harding B.C. et al., Phil. Mag. 26 (1972) 253
- /27/ Hashimoto H., Fama M., Shirasaki S., J.Appl.Phys. 43 (1972) 4828
- /28/ Kingery W.D., J.Am.Ceram.Soc. 57 (1974) 74
- /29/ Mc. Kenzie, Searcy A.W., Hilt J.B., Condit, J.Am. Ceram.Soc. 57 (1974) 74
- /30/ Hodge J.D., Lessing P.A., Gordon R.S., J.Mater.Sci. (GB) 12 (1977) 1598
- /31/ Tremner R.T., Giddings R.A., Hodge J.D., Gordon R.S., J.Am.Ceram.Soc. 57 (1974) 421
- /32/ Wuensch B.J., Vasilos T., J.Chem.Phys. 36 (1962) 2917
- /33/ Crampon J., Escaig B., J.Mater.Sci. (GB) 13 (1978) 2619
- /34/ Terwilliger G.R., Bowen H.K., Gordon R.S., J.Am. Ceram.Soc. 53 (1970) 241
- /35/ Knoch H., Dissertation, Erlangen 1974
- /36/ Hallwig D., Dissertation, Erlangen 1979
- /37/ Beske H.E., Z.f.Naturforschung 22a (1967) 459
- /38/ Sonder E., Stratton T.G., Weeks R.A., J.Chem.Phys. 70 (1979), 4603
- /39/ Wirtz G.P., Fine M.E., J.Appl.Phys. 38 (1967) 3729
- /40/ Anderson C.A., Hinthorne J.R., Analytical Chemistry 45 (1973), 1421
- /41/ Bergmann, Schäfer "Lehrbuch der Experimentalphysik" Band IV, Teil 2, Berlin 1975
- /42/ Rüdenauer F.G., Steiger W., Werner H.W., Surface Science 54 (1976) 553
- /43/ Yakowitz H., Myklebust R.L., Heinrich K.F.J., NBS (Tech. Note 796)
- /44/ Brümmer O., Heydenreich J., "Handbuch Festkörner-analyse" (1980), Vieweg, Braunschweig 1980

- /45/ Brümmer O., "Mikroanalyse mit Elektronen- und Ionenstrahlen" Leipzig 1980
- /46/ Tannhauser D.S., J.Phys.Chem.Solids 23 (1962) 25
- /47/ Schulz M., Studienarbeit, Erlangen 1980
- /48/ Shewmon P.G., "Diffusion in Solids", New York 1963
- /49/ Freer R., J.Mat. Sc. 15 (1980) 803
- /50/ Wuensch B.J., Mat.Sc.Res. 9 (1978), "Interpretation of Lattice Diffusion.",
- /51/ Gourdin W.H., Kingery W.D., J.Mat.Sc. 14 (1979) 2053
- /52/ Gourdin W.H., Kingery W.D., Driear J., J.Mat.Sc. 14 (1979) 2074
- /53/ Campbell R.H., Thesis Arizona State University (1969)
- /54/ Chen W.K., Jackson R.A., J.Phys.Chem.Solids 34 (1973) 1093
- /55/ Clauer A.H., Seltzer M.S., Wilcox B.A., J.Mat.Sci.6 (1971) 1379
- /56/ Wagner J.B., Kassner T.F., Levin H.A., Z.Phys.Chem. N.F. 74 (1971) 331
- /57/ Iyengar G.N.K., Alcock C.B., Phil.Mag. 21 (1970) 293
- /58/ Hansen K.W., Cutler I.B., J.Am.Cer.Soc. 49 (1966) 100
- /59/ Levin, Robbins, Mc.Murdie, "Phase Diagrams for Ceramists" Am.Cer.Soc. 1964
- /60/ Philipps B., Somiya S., Muan A., J.Am.Cer.Soc. 44 (1961) 167
- /61/ Hütther W., Dissertation, Erlangen 1975
- /62/ Davies M.O., J.Chem. Phys. 9 (1963) 2047
- /63/ De Galan L., Smith R., Winefordner J.D., Spectrochimica Acta 23B (1968) 521
- /64/ Schroeer J.M., "Secondary Ion Emission Models" in: Heinrich I.F.K., Newbury D.E. "Secondary Ion Mass Spectrometry" NBS Special Publication 427
- /65/ Quast R., Diplomarbeit, Erlangen 1979

Tabelle der verwendeten Symbole und Abkürzungen

a, a'	Mittelwert über alle Diffusionswege
A	Absorptionskorrekturfaktor
A	Verhältnis der Molzahlen von Mg und Fe in $Mg_{1-x}Fe_xO$
α	Oxidationsgrad
c_i	Konzentration des Elements i
$Cr_{Mg}^{\bullet}$	Dreiwertiges Cr^{3+} auf Mg^{2+} -Gitterplatz
D	Diffusionskoeffizient
δ	Abweichung von der Stöchiometrie
$\bar{\delta}$	Korngrenzenbreite
Δ	Änderung
$E_{i,A}$	Erstes Ionisierungspotential des Elements A
EDAX	Energy Dispersive Analysis of X-Ray
ESR	Elektronenspinresonanz
η_{A^0}, η_{A^+}	Absolute Konzentration der Atome und Ionen der Sorte A im Plasma (bezogen auf 1 ccm)
η_e	Elektronendichte
$\dot{\epsilon}_s$	Stationäre Kriechgeschwindigkeit
F	Fluoreszenzkorrekturfaktor
$Fe_{Fe}^{\bullet}$	Dreiwertiges Fe^{3+} auf Fe^{2+} -Gitterplatz
Fe_i^{3+}	Dreiwertiges Fe^{3+} im Zwischengitter
G	Leitwert bei der Messung der elektrischen Leitfähigkeit
Γ	Transmissionskoeffizient des Massenspektrometers
h	Plancksches Wirkungsquantum
HT	Hochtemperatur
H	Enthalpie
$I_M^{\pm}$	Sekundärionenstrom des Elements M
j_p	Primärionenstrom
k	Boltzmannkonstante
K(T)	Gleichgewichtskonstante im MWG
	Korngröße
LTE	Lokales thermodynamisches Gleichgewicht

m	Gewicht
m_e	Ruhemasse des Elektrons
M	Atomgewicht
MHD	Magnetohydrodynamisch
MWG	Massenwirkungsgesetz
n_i	Molzahl der Sorte i
N_i	Molenbruch der Sorte i
Ω	Molvolumen
p_{O_2}	Sauerstoffpartialdruck
q	Probenquerschnitt
Q_0	Aktivierungsenergie des Kriechens
Q	Dichte
SD	Standardabweichung
SIMS	Sekundärionenmassenspektrometrie
S_M^+	Sekundärionenausbeute des Elements M
σ	Spezifische elektrische Leitfähigkeit
t	Zeit
T	Temperatur
T_p	Plasmatemperatur
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
V_{Fe}''	Zweifach negative Eisenionenleerstelle
$V_O^{..}$	Zweifach positiv geladene Sauerstoffionenleerstelle
x	Eindringtiefe in x-Richtung
Z	Ordnungszahlkorrekturfaktor
Z_A^+	Zustandssumme für das Ion A^+

Die vorliegende Arbeit wurde am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl 1, der Universität Erlangen-Nürnberg durchgeführt.

Mein Dank gilt

Herrn Professor Dr. B. Ilchner für sein stetes Interesse an dieser Arbeit,

Herrn Priv. Doz. Dr. H.G. Sockel für die Übertragung des Themas und die Betreuung der Arbeit,

Herrn Dipl.Ing. U. Enkel und Herrn Dipl.Phys.

F. Pschenitzka für wertvolle Hilfe bei der Erstellung der Rechenprogramme,

Herrn Dr. D. Hallwig und Herrn Dipl. Phys. R. Schachtner für zahlreiche Diskussionen,

allen Mitgliedern des Instituts, die durch ihren Einsatz zum Fortgang der Arbeit beitrugen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danke ich für die finanzielle Unterstützung dieser Arbeit.

Lebenslauf

Name	Adelheid Jessen
Geburtstag	3.11.1952
Geburtsort	Nürnberg
Eltern	Paul Jessen, Diplom-Ingenieur, und Gertrud Jessen, geb. Esser
Staatsangehörigkeit	deutsch
Familienstand	ledig
Schulausbildung	1958-1962 Besuch der Volksschule in Nürnberg 1962-1972 Besuch des Gymnasiums in Nürnberg und Garmisch-Parten- kirchen Juni 1972 Reifeprüfung an der St. Irmengard-Schule, Garmisch-Parten- kirchen
Studium	1972-1977 Studium der Werkstoff- wissenschaften an der Universität Erlangen-Nürnberg November 1977 Abschluß des Studiums mit dem Diplom März 1978-März 1981 Ausführung einer Doktorarbeit am Institut für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl Prof. Dr. R. Iltschner, Universität Er- langen-Nürnberg
Berufstätigkeit	seit März 1978 wissenschaftliche Mitarbeiterin am oben genannten Institut

